

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



TESIS DOCTORAL

**Precipitación en soluciones homogéneas del arsénico y
antimonio con tioacetamida y su separación de otros iones**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

María Jesús Santos Delgado

DIRECTOR:

Amalia Maceira Vidán

Madrid, 2015

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS



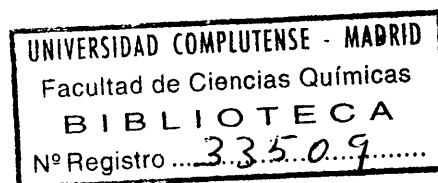
UNIVERSIDAD COMPLUTENSE



5322350654

T1
543
SAN

PRECIPITACION EN SOLUCIONES HOMOGENEAS
DEL ARSENICO Y ANTIMONIO CON TIOACETAMIDA
Y SU SEPARACION DE OTROS IONES.



M E M O R I A

Que para optar al Grado de Doctor en Ciencias Químicas
presenta

MARIA JESUS SANTOS DELGADO

Madrid, 1.978

La presente Memoria ha sido realizada en el Departamento de Química Analítica de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense de Madrid, centro coordinado con el C.S.I.C.

Los estudios de precipitación homogénea con el empleo de la tioacetamida han sido objeto de especial atención del Departamento de Química Analítica, reflejados en numerosos trabajos, bajo la dirección del que fue su director el Profesor Dr. D. Fernando Burriel Martí.

Esta tesis, ya iniciada en comunicación previa sobre el mismo tema, debiera ser dirigida por el Profesor Burriel; por conocidas causas que todos lamentamos al no poder ser así, como fuera nuestro deseo, ha sido amablemente asumida en su dirección por la Dra. D^a. Amalia Maceira Vidán, que colabora en las tareas de investigación del C.S.I.C. dentro del Departamento de Química Analítica, quien, a su vez, ha venido trabajando en numerosos trabajos ya publicados y fundamentados sobre la misma temática. Por todo ello, quiero expresarle desde aquí mi reconocimiento y agradecerle su valiosa dirección.

Se ha dignado actuar como ponente de esta tesis el Profesor Dr. D. Pedro Sánchez Batanero, Profesor agregado de Química Analítica, a quien deseo expresar mi más profundo agradecimiento.

A todas estas personas y centros expreso desde estas líneas mi gratitud, así como a todos aquéllos que de alguna manera hayan contribuido a la elaboración de esta tesis.

INDICE

	<u>Pág.</u>
0 - INTRODUCCION	1
0.1. Objeto y Finalidad	3
0.2. Plan del Trabajo a Desarrollar	3
I - REVISION BIBLIOGRAFICA	7
1.1. Precipitación en Soluciones Homogéneas	9
1.2. La tioacetamida como sustituto del ácido sulfhídrico	12
1.3. Hidrólisis de la tioacetamida	14
1.3.1. Hidrólisis en medio ácido	14
1.3.2. Hidrólisis en medio alcalino	18
1.4. Precipitación de los sulfuros de arsénico y antimonio	19
1.4.1. Precipitación del sulfuro de arsénico	19
1.4.2. Precipitación del sulfuro de antimonio	22

PARTE EXPERIMENTAL

II - LA PRECIPITACION DEL ARSENICO CON LA TIOACETAMIDA	26
Condiciones de Reacción	28
Modo de Operar	31
II.1. Estudio de la Precipitación del Arsénico con la Tioacetamida en medio Acido Clorhídrico	32
II.1.1. Experimentos preliminares	32
Concentración mínima de arsénico y tioacetamida ...	33
II.1.2. Estudios Cuantitativos. Resultados y Discusión	43
II.1.3. Representación Gráfica	44

II.2. Estudio de la Precipitación del sulfuro de Arsénico con la Tioacetamida en medio Acido Sulfúrico	49
II.2.1. Experimentos Preliminares	49
II.2.2. Estudios Cuantitativos. Resultados y Discusión	50
II.2.3. Representación Gráfica	51
II.3. Estudio de la Precipitación del sulfuro de Arsénico con la Tioacetamida en medio Acido Perclórico	55
II.3.1. Experimentos Preliminares	55
II.3.2. Estudios Cuantitativos. Resultados y Discusión	56
II.3.3. Representación Gráfica	57
II.4. Influencia de los medios ácidos estudiados, clorhídrico, sulfúrico y perclórico, en la precipitación del S_3As_2 e hidrólisis de la tioacetamida	61
II.5. Estudio de la precipitación del As (V) con la tioacetamida . . .	63
II.5.1. Resultados y Discusión	64
II.5.1.1. Experimentos Preliminares	64
II.5.1.2. Estudios Cuantitativos	68
III - ESTUDIO DEL PRECIPITADO DEL SULFURO DE ARSENICO Y SU GRAVIMETRIA	70
III.1. Estudio comparativo de la Precipitación del Sulfuro de Arsénico con tioacetamida en los Medios Ácidos Clorhídrico, Sulfúrico y Perclórico y con el Méto- do Clásico del Sulfhídrico	71
III.1.1. Termogravimetría	72
III.1.2. Microscopía Electrónica	75
III.1.3. Espectroscopía de Infrarrojo	77
III.1.4. Estudio de los precipitados obtenidos median- te la técnica de Difracción de Rayos-X	80

	<u>Pág.</u>
III.2. Estudio comparativo del S_3As_2 obtenido con tioacetamida de una disolución de As (V), con el de una disolución de As (III)	82
III.3. Métodos para la separación y determinación del Arsénico. Estudio estadístico	84
III.3.1. Medio ácido clorhídrico	84
III.3.2. Medio ácido sulfúrico	89
III.3.3. Medio ácido perclórico	94
IV. LA PRECIPITACION DEL ANTIMONIO CON LA TIOACETAMIDA . .	100
Modo de Operar	103
IV.1. Estudio de la Precipitación del Sulfuro de Antimonio con la Tioacetamida en medio Acido Clorhídrico	104
IV.1.1. Experimentos Preliminares	104
IV.1.2. Estudios Cuantitativos. Resultados y Discusión	111
IV.1.3. Representación Gráfica	116
IV.2. Estudio de la Precipitación del Sulfuro de Antimonio con la Tioacetamida en medio Acido Sulfúrico	117
IV.2.1. Estudios Preliminares	117
IV.2.2. Estudios Cuantitativos. Resultados y Discusión	120
IV.2.3. Representación Gráfica	120
IV.3. Estudio de la Precipitación del Sulfuro de Antimonio con la Tioacetamida en medio Acido Perclórico	123
IV.3.1. Estudios Preliminares	123
IV.3.2. Estudios Cuantitativos. Resultados y Discusión	126
IV.3.3. Representación Gráfica	126

V. ESTUDIO DEL PRECIPITADO DEL SULFURO DE ANTIMONIO Y SU GRAVIMETRIA	129
V.1. Estudio comparativo de la precipitación del sulfuro de antimonio en Soluciones Homogéneas con la Tioaceta- mida en los medios clorhídrico, sulfúrico y perclórico y con el método clásico del sulfhídrico	130
V.1.1. Termogravimetría	132
V.1.2. Análisis Térmico Diferencial	137
V.1.3. Microscopía Electrónica	140
V.1.4. Difracción de Rayos-X	146
V.1.4.1. Estudio Cualitativo	146
V.1.4.2. Estudio Cuantitativo.	
Grado de Cristalinidad	152
Resultados y Discusión	155
a) Experimentos preliminares	155
b) Grado de cristalinidad relativo	156
V.1.4.3. Grado de cristalinidad relativo res- pecto a los medios ClH , SO_4H_2 y ClO_4H	158
V.1.5. Espectroscopía de Infrarrojo	165
V.2. Métodos para la separación y determinación del anti- monio. Estudio estadístico	168
V.2.1. Medio ácido clorhídrico	168
V.2.2. Medio ácido sulfúrico	174
V.2.3. Medio ácido perclórico	180
VI. PRECIPITACION CUANTITATIVA DE LOS SULFUROS DE ARSENICO Y ANTIMONIO SIMULTANEAMENTE CON LA TIOACETAMIDA	186
Modo Operatorio	187

	<u>Pág.</u>
Resultados y Discusión	188
VI.1. Métodos para la separación y determinación del Arsénico y Antimonio. Estudio estadístico	197
VI.1.1. Medio ácido clorhídrico	197
VI.1.2. Medio ácido sulfúrico	202
VI.1.3. Medio ácido perclórico	207
VII. APLICACIONES	212
Modo de Operar	214
VII.1. Experimentos Preliminares	215
VII.1.1. Estudio del medio ácido perclórico-oxálico	218
VII.2. Experimentos con las muestras tipo	219
VII.2.1. Método para la determinación del As y Sb en aleaciones de Cu	219
VII.2.2. Resultados y Discusión	221
CONCLUSIONES	230
BIBLIOGRAFIA.	

0 - INTRODUCCION.

0.- INTRODUCCION

En el presente trabajo se realiza un estudio sobre la precipitación de los sulfuros de arsénico y antimonio con la tioacetamida por la técnica de soluciones homogéneas, siguiendo la línea de investigación que sobre esta técnica mantiene el Departamento de Química Analítica de la Universidad Complutense desde 1.959.

La técnica de precipitación en soluciones homogéneas se ha iniciado hacia el año 1.937 (1) alcanzando en estos últimos años un gran desarrollo por las grandes ventajas que presenta sobre la precipitación convencional. Como es sabido, esta precipitación consiste esencialmente en generar el ión precipitante en el mismo seno de la solución que contiene el ión que se desea precipitar, es decir, que el ión precipitante no aparece como tal en el reactivo que se añade sino que es preciso provocar su liberación o formación por transformación del mismo reactivo.

Existen en la actualidad diferentes métodos para llevar a cabo la precipitación homogénea, pudiendo citar: por un cambio oportuno de pH; por reacción previa de hidrólisis de la sustancia agregada como reactivo, que originará el ión activo precipitante; por una reacción de oxidación-reducción del reactivo agregado o del ión que precipita (caso de la reacción fotoquímica); por liberación de un catión que se encuentra previamente en forma de complejo quelato, mediante su conveniente desplazamiento por otro catión o por eliminación previa de un ligando; por un cambio de disolvente de un quelato o eliminación por volatilización del disolvente orgánico, miscible en agua, del quelato y por síntesis "in situ" del reactivo orgánico precipitante.

Las ventajas de la precipitación homogénea frente a los métodos clásicos son bien conocidas. Presentan precipitados más puros y de mejores características gravimétricas a causa del mayor tamaño de sus partículas o bien de sus cristales y, como ocurre en la precipitación directa, los iones extraños influyen en la formación de los mismos.

Se conocen actualmente un gran número de sustancias que pueden obtenerse por la técnica de precipitación homogénea tales como: hidróxidos, oxalatos, fosfatos, etc., destacando entre ellos los sulfuros por su clásica importancia analítica.

0.1. Objeto y Finalidad

El objeto de la presente Memoria es el estudio de la precipitación de los sulfuros de arsénico y antimonio con la finalidad de poner a punto los correspondientes métodos gravimétricos para la determinación de estos elementos y, también, su separación cuantitativa en presencia de otros cationes; con especial aplicación a bronce, en cuyas aleaciones entran como minoritarios.

0.2. Plan del Trabajo a Desarrollar

Se expone a continuación los puntos fundamentales de nuestro estudio, considerando como punto de partida los antecedentes bibliográficos relativos a la hidrólisis de la tioacetamida y precipitación homogénea del arsénico y antimonio con este reactivo. El trabajo se desarrolla bajo el siguiente orden:

I. REVISION BIBLIOGRAFICA

Se hace un resumen bibliográfico sobre la precipitación homogénea, considerada en líneas generales, la hidrólisis de la tioacetamida y la precipitación de los sulfuros de arsénico y antimonio con este reactivo.

II. LA PRECIPITACION DEL ARSENICO CON LA TIOACETAMIDA

Se estudian las condiciones óptimas para la precipitación cuantitativa del arsénico con la tioacetamida en los medios ácido clorhídrico, ácido sulfúrico y ácido perclórico. Fijada la temperatura de trabajo y la concentración de tioacetamida, previamente estudiada en el medio clorhídrico, se determina los tiempos mínimos necesarios para la precipitación cuantitativa en cada medio, en función de la acidez y de la concentración de arsénico.

III. ESTUDIO DEL PRECIPITADO DEL SULFURO DE ARSENICO

Y SU GRAVIMETRIA

Se realiza un estudio comparativo entre las propiedades del sulfuro de arsénico obtenido por medio de la tioacetamida y por el método convencional del sulfhídrico. Se utiliza para ello las técnicas instrumentales de Termogravimetría, Microscopía Electrónica, Espectroscopía Infrarroja y Difracción de Rayos-X.

A continuación se pone a punto un nuevo método gravimétrico.

IV. LA PRECIPITACION DEL ANTIMONIO CON LA TIOACETAMIDA

Se realiza un estudio análogo al del arsénico utilizando los medios ácido clorhídrico, ácido sulfúrico y ácido perclórico. Se fija, como en dicho estudio, la temperatura de trabajo y la concentración óptima de tioacetamida allí encontrada. Seguidamente se determina el tiempo mínimo para la precipitación cuantitativa en función de la acidez en cada medio, y también considerando la concentración de antimonio.

V. ESTUDIO DEL PRECIPITADO DEL SULFURO DE ANTIMONIO

Y SU GRAVIMETRIA

Del mismo modo que en el caso del arsénico se hace un estudio comparativo del sulfuro de antimonio obtenido con la tioacetamida y con el método convencional. Se utilizan, asimismo, las técnicas instrumentales de la Termogravimetría, Microscopía Electrónica, Espectroscopía Infrarroja y Difracción de Rayos-X.

Finalmente se pone a punto un método gravimétrico para la determinación del antimonio.

VI. PRECIPITACION CUANTITATIVA DE LOS SULFUROS DE ARSENICO

Y ANTIMONIO SIMULTANEAMENTE CON LA TIOACETAMIDA.

Se estudia la precipitación simultánea de los sulfuros de arsénico y antimonio

con la tioacetamida en los medios anteriormente empleados clorhídrico, sulfúrico y perclórico.

A continuación se estudia la separación cuantitativa de dichos sulfuros y se pone a punto un método para la determinación de ambos cationes.

VII. APLICACIONES

Se estudia la determinación del arsénico y antimonio en aleaciones de cobre donde se encuentran estos elementos como minoritarios en presencia de otros, tales como, el estaño y plomo, que también precipitan con la tioacetamida en medio ácido.

El estudio comprende, además, la preparación de un medio ácido complejante, mezcla de oxálico y perclórico, con el que se elimina, particularmente, la interferencia del estaño.

I - REVISION BIBLIOGRAFICA.

I. REVISION BIBLIOGRAFICA

Se estudian los antecedentes bibliográficos considerando a grandes rasgos los primeros trabajos que han originado esta técnica, así como algunos de los relacionados con los fenómenos de nucleación observados en estos precipitados.

El estudio comprende las cuestiones siguientes:

- Precipitación en Soluciones Homogéneas.
- La Tioacetamida como sustituto del Acido Sulfhídrico.
- Hidrólisis de la Tioacetamida.
- Precipitación de los Sulfuros de Arsénico y Antimonio.

1.1. Precipitación en Soluciones Homogéneas.

Son muchos los trabajos que se encuentran en la bibliografía sobre precipitación homogénea desde su introducción en el análisis por Willard y Tang (1). Estos autores observaron que si se calienta suavemente una solución de sulfato de aluminio con urea se forma un precipitado de hidróxido de aluminio mucho más puro y denso que si se añade amoníaco directamente a la solución del sulfato. Explican este hecho por la hidrólisis de la urea al descomponerse en anhídrido carbónico y amoníaco, dando lugar a que la precipitación ocurra en un medio inicialmente homogéneo, y señalan, además, varios factores de que depende esta precipitación, tales como la temperatura, el pH y el anión presente en la solución.

Willard y Foog (2) precipitan el hidróxido de galio utilizando también urea y obtienen un precipitado de características análogas al anterior del aluminio.

Entre otros trabajos que dieron origen a diversas sustancias obtenidas por precipitación homogénea cabe mencionar:

Pino Pérez, Burriel-Martí y Martínez Conejero (3) que estudian la determinación del paladio con furfural e hidroxilamina; Lamer y Dinagar (4) precipitan el sulfato bórico generando el ión sulfato al reaccionar el persulfato y tiosulfato; Elving y Zook (5) determinan el plomo con sulfato de metilo en presencia de metanol y Flaschka, en colaboración con Jakobljevich (6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14), que precipitaron una serie de sulfuros metálicos con la tioacetamida, entre los que se encuentran el de arsénico y antimonio, que por ser objeto de nuestro estudio merecen una consideración aparte.

Bajo el otro aspecto que señalábamos anteriormente, referente a los fenómenos de nucleación de los precipitados obtenidos por esta técnica de soluciones homogéneas, varios investigadores han puesto de relieve la diferencia observada entre los precipitados de una misma sustancia obtenidos por este procedimiento y por el de reacción directa.

Así, Johson y O'Rourke (15), al estudiar la formación de los precipitados en soluciones homogéneas, distinguen dos procesos distintos: uno de iniciación y otro de crecimiento, en cuya teoría coinciden Klein y Gordon (16).

Según Gordon y colaboradores (17), los precipitados formados en solución homogénea, idealmente deberían estar constituidos por grandes cristales, pero no siempre ocurre así, por depender del anión presente.

Gordon y Rowley (18) indican que el precipitado obtenido por hidrólisis del ácido sulfámico puede estar formado por cristales muy pequeños si no se trabaja con altas concentraciones de ión amonio.

Turnbull (19) dice que la velocidad de nucleación depende del grado de saturación y que el tamaño de las partículas es función de este grado de saturación. También observa que el número de iones pares en el núcleo es del orden de múltiplos de diez para los núcleos más pequeños y de cien para los núcleos más grandes.

Christiansen y Nielsen (20) desarrollan por su parte otra teoría basada en la determinación del período de inducción o tiempo que transcurre desde el momento de la mezcla hasta la aparición del precipitado; dicen que hay un tamaño crítico para

cada sustancia y que estos núcleos críticos constan solamente de muy pocos pares de iones.

Takiyama (21) estudia el crecimiento de los cristales utilizando el microscopio electrónico y difracción de electrones. Klein y Dry (22), utilizando una técnica electrónica, cuentan el número de partículas de un precipitado y coinciden con la teoría de Nielsen en que los núcleos críticos constan de 52 iones.

Existen, además, otros trabajos debidos a Fischer (23, 24, 25, 26) que merecen una especial atención por ser los que verdaderamente dan una idea clara del proceso de nucleación. Este autor idea un método standard que le permite contar las partículas de un precipitado. Utiliza los sulfuros de plomo y cadmio obtenidos con tioacetamida según los estudios de Swift y colaboradores (27, 28), y también el del sulfato de bario con el ácido sulfámico (18). Observa que el número de partículas que existen en diversas etapas del proceso de precipitación es el mismo que en el estado inicial; por tanto, todos los núcleos se tienen que formar muy pronto y simultáneamente en toda la masa al comenzar la precipitación, y luego van creciendo a medida que transcurre ésta. Fischer también demuestra por cálculo de las velocidades de reacción, que el estado inicial de la precipitación durante el cual tiene lugar toda la nucleación, no es el de una precipitación homogénea sino más bien el de una reacción directa; pudiendo así explicar por qué, a veces, el proceso homogéneo no da lugar a grandes cristales y, también, que el tamaño de éstos depende del anión y de los iones extraños presentes. Subraya, asimismo, este investigador, el hecho de que los precipitados obtenidos por solución homogénea, al estar formados por núcleos generalmente grandes y regulares, presentan una constitución física mucho más densa que si se obtienen por reacción directa y, como consecuencia, su filtración es mucho más rápida, sin necesidad de dejarles reposar largo tiempo; por ello, se evita los fenómenos de postprecipitación, ventaja importante de la precipitación homogé-

nea. Este mismo autor ha desarrollado, además, una teoría de la nucleación que permite explicar los efectos de la inducción causados por las impurezas presentes en la solución. Considera que el número de núcleos iniciales posibles y sus distribuciones con respecto al desarrollo del precipitado pueden variar bastante según las condiciones. Para que comience la cristalización la solución debe estar sobresaturada con respecto al núcleo inicial y, durante el crecimiento, el núcleo inicial puede estar dentro o fuera del cristal. La función de este núcleo inicial es acumular iones que tengan el poder de atraer otros iones de carga opuesta para formar una red.

1.2. La tioacetamida como sustituto del ácido sulfhídrico.

Iwanow (29) fué el primero en utilizar la tioacetamida en la detección de metales pesados en productos farmacéuticos; Vavilow (30) la ha empleado en soluciones alcohólicas como reactivo para la investigación del bismuto y Barber y colaboradores (31, 32) establecieron el primer sistema cualitativo.

En el análisis cuantitativo fué introducida la tioacetamida por Flaschka y Jakobljevich (6), que la utilizaron, como se ha dicho anteriormente, en la precipitación de un buen número de sulfuros. Estos investigadores consideran los trabajos de Brennecke (33) y señalan varias ventajas sobre el método convencional: los precipitados son más densos, menos contaminados, filtran rápidamente sin dejarles reposar y apenas muestran tendencia a oxidarse al filtrarlos. También observan que, controlando la temperatura, se puede controlar el grado de hidrólisis de la tioacetamida y, por consiguiente, regular la precipitación de los sulfuros; además, ven la necesidad de mantener un intervalo de pH fijo para que la precipitación sea cuantitativa. Así, estos autores llegaron a la conclusión de que la tioacetamida se hidroliza cuantitativamente y rápidamente a temperaturas elevadas y en disoluciones ácidas, para dar áci-

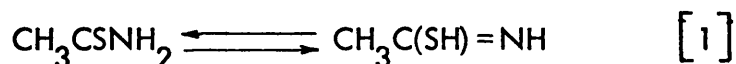
do acético, ión amonio y sulfuro de hidrógeno, y también que puede ser utilizada como sustituto del ácido sulfhídrico sin cambiar los procedimientos seguidos en el método convencional o sólo con una simple modificación.

En otras investigaciones, Flaschka y colaboradores (34, 35, 36, 37, 38, 39) estudian la precipitación de los sulfuros utilizando un medio alcalino, por lo que han podido deducir que la tioacetamida se hidroliza, también, en este medio.

Burriel-Martí y Maceira Vidán (40, 41, 42, 43) han estudiado la precipitación del sulfuro de molibdeno en soluciones homogéneas con la tioacetamida. Estos mismos autores y colaboradores (44, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 53) han estudiado, además, la precipitación de los sulfuros de hierro, cinc, arsénico, vanadio y cadmio, con dicho reactivo.

1.3. Hidrólisis de la tioacetamida.

La tioacetamida en solución acuosa neutra es muy estable y se cree que es una mezcla de amida y su enol en equilibrio.

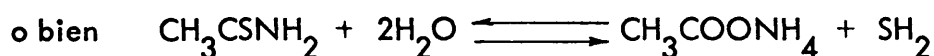
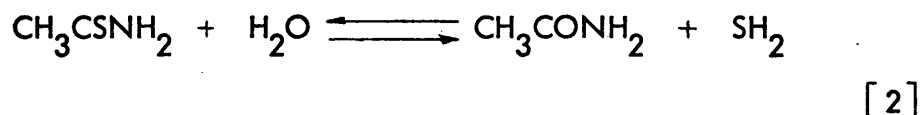


También se sabe que la tioacetamida se hidroliza tanto en medio ácido como alcalino desprendiendo ácido sulfhídrico (54, 55, 56, 57, 58) y que su hidrólisis depende de la temperatura y del pH de la disolución.

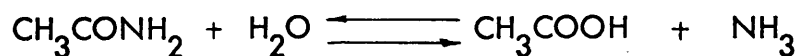
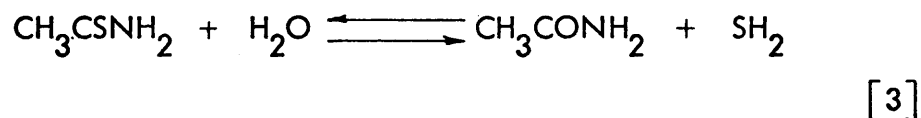
Son, sin embargo, Swift y Butler (27) los primeros que dan una información útil y fundamental sobre el mecanismo de hidrólisis de este reactivo. Observan diferente mecanismo en la precipitación de varios sulfuros metálicos, por ejemplo, cuando precipitan el ión plomo en soluciones de $\text{pH} < 3$, encuentran que el proceso tiene lugar de forma que la velocidad de precipitación del sulfuro viene regulada por la hidrólisis del reactivo y, sin embargo, en soluciones de $\text{pH} > 3$, se produce un aumento de la velocidad de hidrólisis de la tioacetamida debido a la misma precipitación del sulfuro, es decir, existe cambio a reacción directa entre el catión y la tioacetamida, siendo en este caso, casi despreciable la reacción por hidrólisis. Por ello, estos autores llegan a la conclusión de que la tioacetamida no puede ser un sustituto del ácido sulfhídrico sin modificación del método clásico.

1.3.1. Hidrólisis en medio ácido.

La ecuación general de hidrólisis en medio ácido es la siguiente:



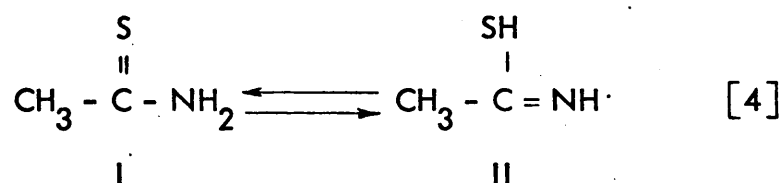
Swift y Butler (27) utilizan soluciones de 0.08 a 10^{-4} M en iones hidrógeno y, midiendo la velocidad de formación del ácido sulfhídrico que se desprende, encuentran que ésta es igual a la velocidad de desaparición de la tioacetamida observada espectrofotométricamente. Encuentran, también, que la hidrólisis de la tioacetamida a acetamida y sulfuro de hidrógeno es directamente proporcional a ambas concentraciones de tioacetamida e ión hidrógeno; solamente una pequeña fracción de acetamida se hidroliza a ácido acético y amoníaco.



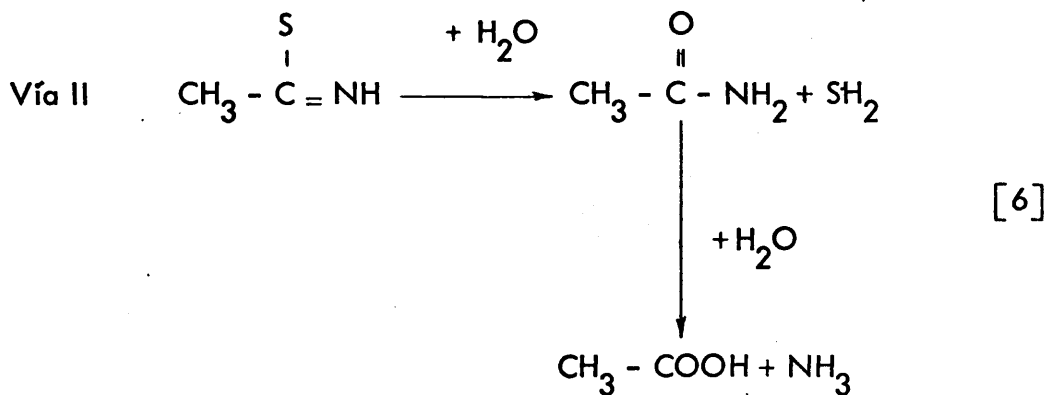
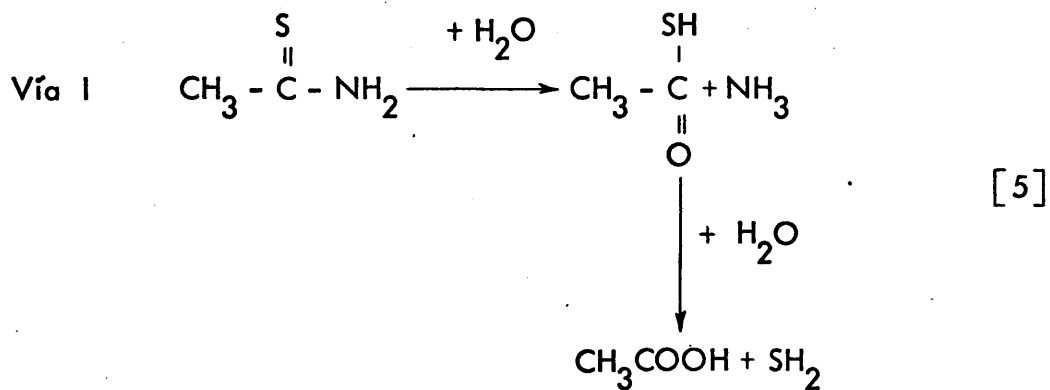
Estos mismos autores determinan la constante de segundo orden para la reacción de hidrólisis de la tioacetamida a 90°C y la energía de actividad en el intervalo de temperaturas de 60° a 90°C .

Rosenthal y Taylor (58) encuentran que la hidrólisis de la tioacetamida es catalizada lo mismo por los ácidos que por las bases. Estudian la reacción ácida en solución con clorhídrico y perclórico en el intervalo de 0.3 a 6M , a 35°C , midiendo la velocidad de desaparición de la tioacetamida por espectrofotometría. Así observan que el grado de hidrólisis es también directamente proporcional a la concen-

tración de tioacetamida, pero a concentraciones de ácido mayores de 1M la dependencia no es la simple de primer orden encontrada por Swift y Butler (27). En sus experiencias la velocidad de hidrólisis alcanza un máximo en la solución clorhídrica de concentración 4.5M y en la perclórica de 4M, descendiendo al aumentar o disminuir estas concentraciones. Estos autores proponen un detallado mecanismo de hidrólisis de la tioacetamida, teniendo en cuenta el posible tautomerismo:



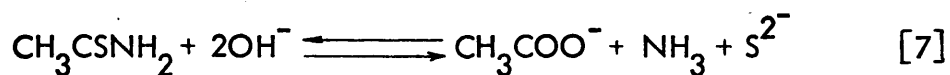
Dicen, dichos investigadores, que en el curso de la reacción [4], se tienen que romper dos enlaces químicos, los enlaces carbono-nitrógeno y carbono-azufre, y según qué enlace se rompa primero, hay dos posibles sustancias intermedias en la reacción de hidrólisis, el ácido tioacético y la acetamida. Es decir, si la reacción tiene lugar vía I tioamida, conducirá a ácido tioacético, y a acetamida si es vía tiolimida II, pero no han podido valorar la relativa importancia de estos dos posibles productos.



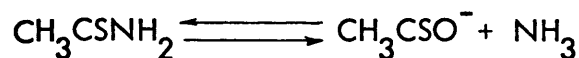
Como resumen de las investigaciones encontradas se puede decir que: la hidrólisis de la tioacetamida en medio ácido transcurre por dos mecanismos distintos cuya importancia relativa depende de las condiciones de trabajo, principalmente del pH, pero no se conoce con exactitud en qué proporción tiene lugar cada uno de los mecanismos en unas condiciones determinadas.

1.3.2. Hidrólisis en medio alcalino.

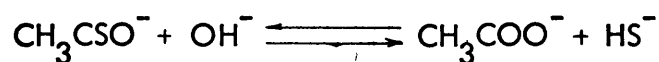
Butler, Peters y Swift (59) estudian, también, la hidrólisis de la tioacetamida en medio alcalino.



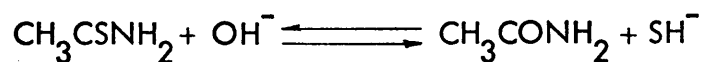
Dichos autores utilizan para este estudio soluciones de hidróxido sódico de 0.08 a 0.30M y observan que pueden ocurrir dos series de reacciones:



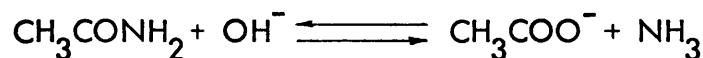
seguido por [8]



y también



seguido por [9]



Determinan las constantes de velocidad de estas reacciones encontrando que la hidrólisis de la tioacetamida en medio básico es todavía más rápida que en medio ácido.

Asimismo Rosenthal y Taylor (58) estudian la hidrólisis de la tioacetamida en medio alcalino y dicen que en base catalizada aparece, también, el ácido tioacético como sustancia intermedia.

Peters y Swift (60) estudian las reacciones de hidrólisis de la tioacetamida empleando soluciones reguladoras alcalinas, y encuentran velocidades aún mayores que las que se esperaba por el pH en que trabajan. También observan que en presencia de amoníaco la velocidad de formación del sulfuro es de 10 a 20 veces mayor que la que correspondería a un medio del mismo pH, pero exento de amoníaco; han propuesto, incluso, un mecanismo de reacción entre la tioacetamida y el amoníaco que permite justificar este comportamiento.

1.4. Precipitación de los sulfuros de arsénico y antimonio.

Se hace una recopilación de los trabajos encontrados sobre la precipitación de los sulfuros de arsénico y antimonio con la tioacetamida, y al mismo tiempo se consideran los principales métodos clásicos de obtención de estos sulfuros.

1.4.1. Precipitación del sulfuro de arsénico.

A) Por medio de la tioacetamida.

Según se expone anteriormente, Flaschka y Jakobljevich (9) fueron los primeros en precipitar cuantitativamente arsénico (III) y arsénico (V) de soluciones 1 F en ClH y 6 F en SO_4H_2 . Se interesaron, también, en la determinación gravimétrica del

sulfuro de arsénico, pero encontraron siempre un error positivo cuyo origen no trataron de esclarecer. Estos autores estudiaron, además, la precipitación del S_3As_2 , calentando una solución amoniaca de tioacetamida y arsénico (III) y acidificando posteriormente la solución. Observaron que el precipitado así obtenido no filtra tan fácilmente como el obtenido en soluciones ácidas, aunque presenta ciertas ventajas por ser menores las pérdidas de SH_2 .

Butler y Swift (61) han estudiado la precipitación de arsénico (III) con tioacetamida en medio ácido de concentración 0.1 a 6F en clorhídrico y también en el intervalo de pH 4 a 6 en disoluciones tampón ácido fórmico-formiato sódico. Han medido las velocidades de precipitación del sulfuro de arsénico (III) obtenido con la tioacetamida, en soluciones de pH 3.78 hasta 1, y encontraron poder seguir cuantitativamente las velocidades calculadas de la hidrólisis de la tioacetamida por el sulfuro de hidrógeno desprendido. Realizaron experimentos cualitativos con soluciones de pH 4 a 6, observando un cambio de mecanismo a reacción directa, tal como fue observado en el caso del plomo. Estos mismos autores estudian la precipitación de arsénico (V) con tioacetamida en medio ácido clorhídrico y comprueban que la precipitación tiene lugar previa reducción de arsénico (V) a arsénico (III) y formación de azufre. También observan que la velocidad de reducción de arsénico (V) es de primer orden respecto a las concentraciones de arsénico, ión hidrógeno y tioacetamida.

Reymont y Dubois (62) nos muestran un nuevo método para detectar trazas de arsénico. Después de preparar la muestra en un medio 3.7 M en ácido perclórico, precipitan el arsénico con la tioacetamida (solución al 2%) utilizando, además, 200 μg de molibdeno como coprecipitante. Dicen que la precipitación del sulfuro de arsénico en soluciones fuertemente ácidas disminuye las interferencias debidas a otros iones metálicos tales como: Sb (III), Ag (I), Hg (II), Bi (III) y Sn (IV). La valoración del arsénico la realizan, luego, por fluorescencia de rayos-X. Por este método detec

tan cantidades menores de 1 μg de arsénico, siendo un método adaptable tanto para determinar arsénico en aire, como en agua, suelo o materia orgánica.

Wladyslaw Rusiecki, Zygmunt Bidzinski y Lenicka (63) llevan a cabo un estudio gravimétrico utilizando la tioacetamida como precipitante para detectar Hg y As en análisis forenses.

Jakovlev, Rybina y Zayukova (64) estudian las condiciones para la precipitación de trazas de arsénico con la tioacetamida en presencia de varios agentes complejantes, así como la influencia que ejercen en esta precipitación ciertos metales en aleaciones ferrosas.

Jakovlev, Razumova y Dymova (65) precipitan el arsénico cuantitativamente con tioacetamida en soluciones que contienen más de 1 g de Fe. Utilizan sulfuro de antimonio como colector de cantidades γ de arsénico.

B) Por métodos clásicos.

Se encuentran en la bibliografía varios métodos gravimétricos para la obtención del sulfuro de arsénico que difieren entre sí en el reactivo precipitante: ácido sulfhídrico (66, 67, 68, 69, 70); xantogenato potásico (71) y sulfuro sódico (72). También difieren en las condiciones de precipitación (pH, temperatura) y en el tratamiento del precipitado, por ejemplo, líquido de lavado, tiempo de reposo del precipitado, temperatura de secado, etc.

Duval (73) admite que las propiedades de un precipitado están en función

del reactivo precipitante, condiciones en que se verifique la precipitación y del tratamiento del precipitado. Por ejemplo, dice, que cuando se precipita el arsénico de una solución de arsenito sódico con ácido sulfhídrico, en medio clorhídrico, se obtiene un precipitado que va perdiendo peso (por pérdida de agua) hasta 200°C y se muestra estable entre 200 y 265°C. A temperatura superior a ésta se oxida parcialmente y comienza a sublimarse, desapareciendo completamente a 670°C. Si se utiliza como precipitante el xantogenato se obtiene primeramente un producto de composición aproximada a $\text{As}(\text{SCS} - \text{OC}_2\text{H}_5)_3$ y que se mantiene estable hasta 51°C. Entre 223° y 273°C el compuesto se identifica como S_3As_2 , aunque la curva no es rigurosamente horizontal, y comienza a sublimarse a 273°, desapareciendo completamente a 560°C.

Si se precipita el arsénico en forma de S_5As_2 , a partir de una solución de arsénico (V) con gas sulfhídrico, en medio clorhídrico, se obtiene un tramo horizontal entre 78° y 245°C. A partir de esta temperatura comienza la sublimación, desapareciendo el precipitado a unos 620°C.

No obstante, si se obtiene el precipitado de S_3As_2 , utilizando sulfuro sódico como precipitante, el producto obtenido se muestra estable hasta 270°C, temperatura a la que comienza a sublimarse, desapareciendo completamente a 550°C.

1.4.2. Precipitación del Sulfuro de Antimonio.

A) Por medio de la tioacetamida.

Flaschka y Jakobljevich (6) utilizan la tioacetamida para precipitar cuantitativamente el S_3Sb_2 en solución ácida de 1 a 3F en ClH. Añaden bastante exceso

de tioacetamida (20-30 %). El precipitado que obtienen, en su modalidad roja o negra, según la concentración de ácido, lo secan en corriente de CO_2 a $280-300^\circ\text{C}$, después de haberlo lavado con S_2C . También indican que los precipitados se pueden disolver y valorar, luego, el antimonio con bromato.

Butler y Swift (61) observan que el comportamiento del antimonio, en su precipitación con la tioacetamida, es similar a la del arsénico, es decir, el antimonio se precipita solamente por medio de la hidrólisis de la tioacetamida sin observar cambio a reacción directa. Además, la precipitación de soluciones de antimonio (V) implica la previa reducción a antimonio (III) por la tioacetamida, de forma similar a lo que acontecía a las soluciones de arsénico (V). Dicen que la velocidad de reducción del antimonio (V) es de primer orden respecto a las concentraciones de antimonio, ión hidrógeno y tioacetamida.

Rybina, Zayukova y Petrova (74) determinan arsénico y antimonio en ace-ros al wolframio y aceros al titanio, con tioacetamida en medio ácido, utilizando Cu y Hg como agentes coprecipitantes (según se describe en la pág. 186).

B) Por métodos clásicos.

Los métodos gravimétricos encontrados en la bibliografía para la determina-ción del antimonio difieren, como los del arsénico, en el reactivo precipitante: ácido sulfhídrico (75, 76), sulfuro sódico (77, 72) y tiocianato amónico (78). También se encuentran en ellos ciertas diferencias en las condiciones de precipitación, como son el pH y temperatura, y en el tratamiento del precipitado, por ejemplo, el líquido de lavado, tiempo de digestión y temperatura de secado.

Lo mismo que en el caso del arsénico, Duval (79) señala que las propiedades del precipitado del sulfuro de antimonio dependen principalmente del reactivo precipitante, de las condiciones de precipitación y del tratamiento del precipitado. Así, observa que al precipitar el antimonio de una solución de antimonio (III) con sulfuro de hidrógeno se obtiene un producto que pierde gradualmente peso hasta 176°C, estabilizándose entre 176°C y 275°C. A temperatura superior, el S_3Sb_2 se oxida transformándose primero en el óxido Sb_2O_3 , el cual pasa lentamente a Sb_2O_4 , producto estable alrededor de los 700°C.

Si se precipita el antimonio con sulfuro sódico, el producto obtenido es estable hasta 310°C, transformándose en Sb_2O_3 al alcanzar 530°C y sufre, luego, una segunda transformación a Sb_2O_4 al alcanzar los 580°C; temperatura en que permanece estable hasta 610°C.

En cambio, cuando se precipita el antimonio con tiocianato amónico, el S_3Sb_2 muestra un tramo estable entre 170° y 292°C; por encima de esta temperatura se forma primero Sb_2O_3 para transformarse, luego, en Sb_2O_4 .

También ha observado Duval, que si se precipita el antimonio a partir de una solución de antimonio (V) con gas sulfhídrico, el peso del sulfuro permanece constante hasta 190°C, por encima de la cual comienza una pérdida continua de peso hasta 410°C. A partir de 590°C aparece un tramo horizontal en el que se identifica el óxido Sb_2O_4 .

PARTE EXPERIMENTAL

II - LA PRECIPITACION DEL ARSENICO CON LA TIOACETAMIDA.

En la bibliografía se encuentran diversos estudios sobre la precipitación del arsénico con la tioacetamida, pero ninguno presenta un método gravimétrico para la determinación de este elemento por pesada directa de su sulfuro. Así, al iniciar con tal objeto nuestro estudio de la precipitación homogénea del S_3As_2 con la tioacetamida, sólo hemos tenido en cuenta los medios ácidos más frecuentemente empleados para esta precipitación, comenzando por el ácido clorhídrico y considerando una disolución de As (III).

Seguidamente se estudia la precipitación de este sulfuro en los medios ácidos sulfúrico y perclórico, a fin de observar la influencia que estos ácidos puedan tener en la formación de dicho sulfuro.

Se incluye, también, un estudio de la precipitación del sulfuro de arsénico a partir de una disolución de As (V) utilizando un medio ácido con sulfúrico.

Condiciones de reacción

En todos los casos se establecen las siguientes condiciones:

Temperatura de Reacción

Se elige como temperatura de reacción para la hidrólisis y precipitación del sulfuro de arsénico la del punto de ebullición del agua, por ser fácilmente reproducible y acelerar la hidrólisis de la tioacetamida (27).

Vasija de Reacción

Como recipiente para realizar la precipitación se utilizan matraces erlenmeyer tapados con tapón esmerilado.

Cuantitatividad de la Reacción

El grado de cuantitatividad de la precipitación se comprueba mediante dos procedimientos:

A) Valorando el arsénico, previamente disuelto en ácido nítrico, con tiosulfato, utilizando una disolución de almidón como indicador (80).

El precipitado de sulfuro de arsénico se disuelve en ácido nítrico concentrado y caliente, eliminando el exceso de este ácido con sulfúrico concentrado. Después de neutralizar la solución se añade la cantidad de ácido clorhídrico necesaria para hacer el medio 6M en este ácido, completando a un volumen de 100 ml con agua destilada. A esta disolución se le añade bicarbonato sódico y yoduro potásico y se valora con tiosulfato sódico después de mantenerla en la oscuridad durante 15 minutos. Se utiliza almidón para ver el punto final de la valoración.

B) Valorando el arsénico que pudiera quedar sin precipitar en la solución, después de filtrar el sulfuro de arsénico. La valoración se realiza por Espectrofotometría, siguiendo el método dado en la Norma ASTM (81).

Para ello, se trata la solución de filtrado con ácido nítrico concentrado y se hierve para destruir la materia orgánica que pudiera contener, eliminando el exceso de ácido nítrico con sulfúrico concentrado. Se neutraliza la disolución con hidróxido amónico utilizando naranja de metilo como indicador y se vuelve a poner en medio ácido con clorhídrico (1:9), añadiendo, luego, 10 ml en exceso. A continuación se añade bromato potásico, calentando la disolución a 50°C para destruir el naranja de metilo. Por último, se agrega molibdato amónico y sulfato de hidracina, llevando la solución a un volumen de 50 ml con agua destilada. Se hacen las medidas espectrofotométricas a una longitud de onda de 660 mμ.

La curva de calibrado se hace con disoluciones de arsénico de concentraciones en el intervalo de 0.2 a 4.0 ppm, en el que se cumple la Ley de Lambert-Beer.

Reactivos

Disoluciones tipo de arsénico (III). - Se preparan disoluciones que contienen 2.3, 1.2 y 0.58 mg de arsénico por 1 ml, a partir del AsO_2Na (Seelze-Haunover), y se valoran frente a BrO_3K .

Disolución de tioacetamida (Schuchardt) en solución acuosa al 1%.

Acido clorhídrico (Merck) de 37% $d=1.19$

Acido sulfúrico (Merck) de 95-97% $d=1.84$

Acido perclórico (Merck) de 60% $d=1.53$

Acido nítrico (Merck) de 65% $d=1.45$

Hidróxido amónico (Merck) de 25% $d=0.91$

Ioduro potásico (Merck)

Bicarbonato sódico (Merck)

Disolución de tiosulfato sódico. - Se preparan dos disoluciones de 0.1N y 0.02N de $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Merck), en agua destilada. Un ml de cada una de estas disoluciones equivale a 2.66 y 0.55 mg de arsénico, respectivamente.

Las disoluciones de tiosulfato sódico se normalizan frente a dicromato potásico, como patrón.

Indicador: Disolución acuosa de almidón al 1%.

Disolución standard de arsénico para análisis espectrofotométrico. - (1 ml = 0.01 mg de As). Se disuelve 0.13200 g de As_2O_3 (Merck) en 100 ml de ClH y se diluye a 1 litro. Se transfieren 10 ml de esta disolución a un matraz de 100 ml, añadiendo 4 ml de ClH y enrasando con agua destilada.

Disolución de naranja de metilo al 1% en alcohol.

Bromato potásico (Merck). - Se disuelve 0.3 g de bromato potásico en 1 litro de agua destilada.

Disolución de molibdato amónico (Merck), de concentración 5 g/litro.

Disolución de sulfato de hidracina, de concentración 1 g/litro.

Modo de operar

Se transfieren partes alícuotas de las disoluciones tipo de arsénico a matraces erlenmeyer de capacidad conveniente con tapón esmerilado. Se añade de modo sucesivo, el ácido, el agua necesaria para el volumen total fijado y tioacetamida. Se tapan los matraces y se introducen en un baño de agua hirviendo, sujetos a unos soportes y con la debida protección.

Después de un tiempo razonable para la hidrólisis de la tioacetamida, se sacan los matraces del baño. El precipitado de sulfuro de arsénico obtenido con tioacetamida, se deposita rápidamente y se puede filtrar sin necesidad de dejarlo reposar. Para

la filtración se utilizan placas Pyrex nº 4 de vidrio previamente secas a 200°C y taradas a peso constante. El precipitado, una vez lavado con agua destilada, se seca en una estufa, donde se eleva la temperatura lentamente hasta alcanzar 170°C, manteniéndolo a esta temperatura hasta peso constante. El producto se pesa como S_3As_2 .

II.1. Estudio de la Precipitación del Arsénico con la Tioacetamida en medio Ácido Clorhídrico.

Se estudian las siguientes variables:

- . Concentración de Tioacetamida.
- . Concentración de Arsénico.
- . Concentración del medio ácido.
- . Tiempo de reacción.

II.1.1. Experimentos Preliminares.

Se realizan experimentos con disoluciones que contienen 57.6 mg de arsénico(III) haciendo el medio 1N en ClH y utilizando un exceso de tioacetamida igual a la cantidad teórica para precipitar el arsénico en forma de trisulfuro. Se calienta la disolución con el reactivo, durante 30, 25 y 15 minutos en un baño de agua hirviendo. El precipitado obtenido, después de filtrado, se mantiene en una estufa a 110°C durante 2 horas. En la tabla I, se presentan los resultados de todos estos experimentos, observando en todos ellos errores positivos. Considerando que esto sea debibi

do al agua de hidratación y teniendo en cuenta los estudios de otros autores (73), se continúa con estos experimentos, manteniendo las mismas condiciones de precipitación, pero secando los precipitados a 170°C. La tabla II muestra los resultados obtenidos, donde se observa un cambio en el sentido de sus errores, ya que ahora son todos negativos.

Pensando, pues, que dichos errores negativos sean debidos a una precipitación incompleta del arsénico por falta de reactivo, se continúa el estudio aumentando la concentración de tioacetamida a un exceso doble de la cantidad teórica. En la tabla III figuran los buenos resultados obtenidos para los 57.6 mg de arsénico empleados, con lo que se demuestra, que la precipitación es, ahora, cuantitativa.

Concentración mínima de arsénico y tioacetamida

Seguidamente se pasa a estudiar el límite inferior de concentración de arsénico, en que es factible el empleo de la concentración óptima de reactivo encontrada anteriormente, de un exceso doble del teórico.

La tabla IV muestra los resultados para el intervalo 1.2 a 28.8 mg de arsénico. En ellos se observa cuantitatividad para los valores de 2.9 a 28.8 mg y no para los valores de 1.2, 1.7 y 2.3 mg, es decir, los de concentraciones 0.0024, 0.0034 y 0.0046% (P/V), respectivamente (puesto que se mantiene en la preparación de la di solución problema, el mismo volumen final de 50 ml). De esto se deduce que el límite inferior de arsénico es de 2.9 mg (0.0058% P/V), para la cantidad de reactivo utilizado expresado en "un exceso doble del teórico" y que corresponde en este caso a 0.0034M en tioacetamida. También se desprende de dichos resultados, que esta con -

concentración 0.0034M es el límite para la tioacetamida, al no ser cuantitativos los obtenidos para 2.3 mg de arsénico en que la correspondiente cantidad de tioacetamida, expresada en un exceso doble del teórico, equivale a una concentración 0.0026M (suponiendo el mismo volumen final de 50 ml), lo que significa que a esta concentración 0.0026M, la disolución problema no se encuentra saturada de SH_2 para sobrepasar el producto de solubilidad del sulfuro de arsénico; pero sí hemos podido comprobar que es suficiente un medio 0.01M en tioacetamida por los experimentos realizados con 1.2, 1.7 y 2.3 mg de arsénico (tabla V).

Finalmente, también se incluye en estos estudios preliminares las comprobaciones realizadas por los métodos seleccionados anteriormente que demuestran la cuantitatividad del sulfuro de arsénico precipitado con la tioacetamida.

A) Método Volumétrico. Disuelto el sulfuro de arsénico en ácido nítrico, se valora con tiosulfato siguiendo el método descrito en la pág. 29. En la tabla VI figuran los resultados obtenidos observando en ellos concordancia con los anteriores de las tablas IV y V obtenidos directamente por gravimetría.

B) Método Espectrofotométrico. Se utiliza el procedimiento de la Norma ASTM(81), descrito en la pág. 29. Los valores obtenidos, expresados en mg (tablas VII y VIII), concuerdan con la precisión encontrada en los resultados cuantitativos de las tablas IV y V.

TABLA I

Precipitación del sulfuro de arsénico en medio ClH 1N y un exceso igual a la cantidad teórica de tioacetamida. Temperatura de secado, 110°C

Tiempo de hidrólisis (minutos)	As presente (mg)	As encontrado (mg)	Diferencias (mg)
30	57.6	59.6	+ 2.1
30	57.6	58.8	+ 1.2
30	57.6	59.0	+ 1.4
25	57.6	59.1	+ 1.5
25	57.6	59.1	+ 1.5
25	57.6	59.1	+ 1.5
15	57.6	59.2	+ 1.6
15	57.6	58.8	+ 1.2
15	57.6	59.0	+ 1.4

TABLA II

Precipitación del sulfuro de arsénico en medio ClH1N y un exceso igual a la cantidad teórica de tioacetamida. Temperatura de secado, 170°C

Tiempo de hidrólisis (minutos)	As presente (mg)	As encontrado (mg)	Diferencias (mg)
30	57.6	56.9	- 0.7
30	57.6	57.1	- 0.5
30	57.6	57.1	- 0.5
25	57.6	56.9	- 0.7
25	57.6	57.0	- 0.6
25	57.6	57.1	- 0.5
15	57.6	57.2	- 0.4
15	57.6	56.8	- 0.8
15	57.6	56.9	- 0.7

TABLA III

Precipitación del sulfuro de arsénico en medio ClH 1N y un
exceso doble de TAA (1). Temperatura de secado, 170°C

Tiempo de hidrólisis (minutos)	As presente (mg)	As encontrado (mg)	Diferencias (mg)
30	57.6	57.4	- 0.2
30	57.6	57.6	0.0
30	57.6	57.4	- 0.2
25	57.6	57.7	+ 0.1
25	57.6	57.7	+ 0.1
25	57.6	57.4	- 0.2
15	57.6	57.8	+ 0.2
15	57.6	57.5	- 0.1
15	57.6	57.4	- 0.2

(1) TAA. Abrev. Tioacetamida.

TABLA IV

Precipitación del sulfuro de arsénico en medio ClH 1N y un ex
ceso doble del teórico de TAA. Temperatura de secado, 170°C
Tiempo de hidrólisis 15 minutos

As % P/V	As presente (mg)	As encontrado (mg)	Diferencias (mg)
0.0576	28.8	29.0	+ 0.2
		28.7	- 0.1
0.0460	23.0	23.2	+ 0.2
		23.1	+ 0.1
0.0276	13.8	13.8	0.0
		13.6	- 0.2
0.0230	11.5	11.4	- 0.1
		11.4	- 0.1
0.0172	8.6	8.7	+ 0.1
		8.6	0.0
0.0116	5.8	5.6	- 0.2
		5.7	- 0.1
0.0058	2.9	2.8	- 0.1
		3.1	+ 0.2
0.0046	2.3	1.2	- 1.1
		1.4	- 0.9
0.0034	1.7	0.9	- 0.8
		0.7	- 1.0
0.0024	1.2	0.4	- 0.8
		0.3	- 0.9

TABLA V

Precipitación del sulfuro de arsénico en medio CIH 1N. Solu
ción 0.01 M en tioacetamida. Temperatura de secado 170°C
Tiempo de hidrólisis 15 minutos.

As % P/V	As presente (mg)	As encontrado (mg)	Diferencias (mg)
0.0046	2.3	2.2	- 0.1
		2.1	- 0.2
		2.4	+ 0.1
0.0034	1.7	1.9	+ 0.2
		1.7	0.0
		1.9	+ 0.2
0.0024	1.2	1.0	- 0.2
		1.1	- 0.1
		1.1	- 0.1

TABLA VI

Precipitación del sulfuro de arsénico en medio ClH 1N, con
un exceso doble de TAA. Tiempo de hidrólisis 15 minutos
Valoración con tiosulfato

As presente (mg)	As encontrado (mg)			Diferencias (mg)		
57.6	57.4	57.7	57.8	- 0.2	+ 0.1	+0.2
28.8	28.6	28.7	28.9	- 0.2	- 0.1	+0.1
23.0	23.0	23.1	22.9	0.0	+0.1	- 0.1
13.8	13.8	13.9	13.6	0.0	+0.1	- 0.2
11.5	11.3	11.5	11.5	- 0.2	0.0	0.0
8.6	8.6	8.4	8.5	0.0	- 0.2	- 0.1
5.8	5.7	5.8	6.0	- 0.1	0.0	+0.2
2.9	2.7	2.7	3.0	- 0.2	- 0.2	+0.1
2.3	2.4	2.2	2.5	+0.1	- 0.1	+0.2
1.7	1.5	1.7	1.8	- 0.2	0.0	+0.1
1.2	1.2	1.3	1.4	0.0	+0.1	+0.2

TABLA VII

Datos para la curva de calibrado del Arsénico.

Valoración espectrofotométrica a 660 mμ

As presente		Absorbancia
mg/50 ml	ppm	
0.01	0.2	0.015
0.02	0.4	0.040
0.04	0.8	0.085
0.08	1.6	0.165
0.12	2.4	0.260
0.16	3.2	0.340
0.20	4.0	0.420

CURVA DE CALIBRADO PARA EL ARSENICO

Absorbancia

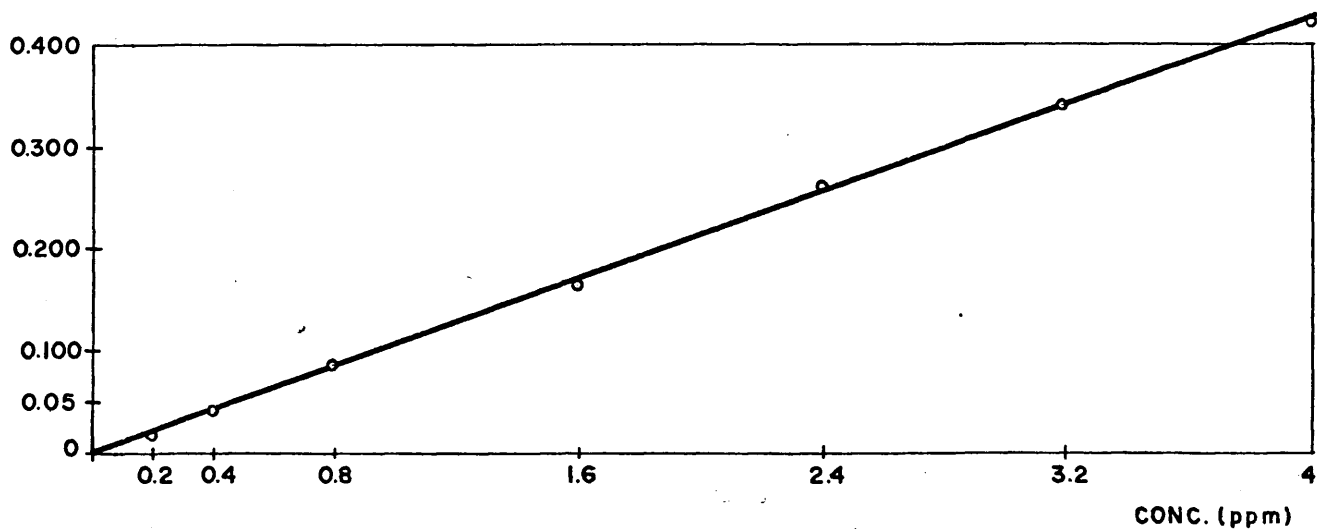


TABLA VIII

Contenido de As en el líquido filtrado del S_3As_2 obtenido con TAA
Valoración espectrofotométrica a 660 mμ

As presente en la sol. problema mg	Absorbancia líquido filtrado del S_3As_2 50 ml	As encontrado en líquido filtrado	
		ppm	total en los 50 ml mg
28.8	0.000	0.0	0.00
	0.015	0.2	0.01
	0.015	0.2	0.01
23.0	0.000	0.0	0.00
	0.000	0.0	0.00
	0.000	0.0	0.00
13.8	0.000	0.0	0.00
	0.020	0.2	0.01
	0.040	0.4	0.02
11.5	0.015	0.2	0.01
	0.020	0.2	0.01
	0.030	0.3	0.02
8.6	0.000	0.0	0.00
	0.000	0.0	0.00
	0.015	0.2	0.01
5.8	0.000	0.0	0.00
	0.000	0.0	0.00
	0.020	0.2	0.01
2.9	0.000	0.0	0.00
	0.015	0.2	0.01
	0.015	0.2	0.01
2.3	0.000	0.0	0.00
	0.000	0.0	0.00
	0.015	0.2	0.01
1.7	0.000	0.0	0.00
	0.015	0.2	0.01
	0.015	0.2	0.01
1.2	0.000	0.0	0.00
	0.000	0.0	0.00
	0.020	0.2	0.01

II.1.2. Estudios Cuantitativos. Resultados y Discusión.

Continuando con los estudios de la precipitación del arsénico con la tioacetamida en medio clorhídrico, interesa conocer ahora el tiempo mínimo para la concentración 1N en este ácido y, seguidamente, los tiempos mínimos a distintas concentraciones.

Se realizan experimentos en el mismo intervalo elegido anteriormente de 2.9 a 57.6 mg de arsénico, con tiempos de calentamiento inferiores a 15 minutos; pues, se sabe por los experimentos preliminares que éste es suficiente para la precipitación cuantitativa. Los resultados obtenidos con 10 y 5 minutos (tabla IX) permiten conocer, en principio, el pequeño intervalo en que se encuentra el tiempo mínimo, al ser sólo cuantitativos los de 10 minutos. Se continúan los experimentos rebajando ahora el tiempo a 9, 8, 7 y 6 minutos, cuyos resultados (en la misma tabla IX) muestran el valor de 7 minutos como el tiempo mínimo de calentamiento para el medio 1N en ClH.

Una vez conocido el tiempo mínimo para 1N, se aumenta y disminuye esta concentración para estudiar los tiempos mínimos a distinta acidez, puesto que la velocidad de hidrólisis de la tioacetamida depende, entre otros factores, de la acidez del medio (27, 58, 59, 60). Después de múltiples experimentos se ha llegado a una serie de resultados (tabla X), donde se observa que el tiempo mínimo disminuye al aumentar la concentración de ácido. Así, para 0.1N en ClH, el mínimo es de 12 minutos 30 segundos, mientras que para 2N es de 2 minutos 30 segundos; siendo 30 segundos el límite de precisión, debido al modo operatorio utilizado.

En los resultados de la tabla X se observa, además, que dentro del intervalo

0.1-2N existen otros dos intervalos, limitados por la concentración 1.5N, en que el tiempo mínimo para la precipitación varía en cada uno de ellos en razón inversa con la acidez, pero con distinto factor de proporcionalidad. En el intervalo 0.1N-1.5N y para un incremento de acidez 0.5N corresponde una disminución o variación del tiempo de 3 minutos; la hidrólisis de la tioacetamida puede ser controlada y la precipitación del S_3As_2 transcurre de un modo homogéneo, siguiendo cuantitativamente la reacción de hidrólisis. Sin embargo, en el intervalo 1.5N-2N y para el mismo incremento 0.5N la disminución del tiempo es de 1 minuto 30 segundos; lo que significa un cambio de mecanismo en la precipitación del sulfuro, ocurriendo de modo predominante por reacción directa.

También figuran en la tabla X los resultados obtenidos a 0,05N y 0,2N en CIH. Los primeros demuestran que la velocidad de hidrólisis es demasiado lenta para la precipitación del S_3As_2 en tiempos razonables inferiores a 60 minutos (puesto que se necesitan 70) y los últimos justifican, en cierto modo, la proporcionalidad encontrada en el intervalo 0.1N-1.5N, entre tiempos y acideces, al encontrarse su punto representativo en el tramo recto definido por dicho intervalo (gráfica, Fig. nº 1).

La tabla XI recoge un resumen de los tiempos mínimos en función de la acidez, y también las variaciones del tiempo de precipitación Δt en función de la acidez, para Δn igual a 0.5N, 0.4N y 0.1N. En dicha tabla figura, además, el intervalo de acidez óptimo, 0.1N-1.5N, seleccionado entre todos los resultados obtenidos.

II.1.3. Representación Gráfica.

La representación gráfica de los tiempos mínimos en función de la acidez

(Fig. Nº 1) presenta dos tramos rectos correspondientes a los intervalos 0.1N-1.5N y 1.5N-2N, cuyo punto de intersección corresponde a la acidez en que tiene lugar el cambio de mecanismo a reacción directa; los tramos rectos justifican la proporcionalidad encontrada entre ambas magnitudes.

Se deduce, pues, de este estudio en medio ClH, que la velocidad de precipitación del S_3As_2 es directamente proporcional a la concentración del ácido, dentro de cada intervalo estudiado, siendo independiente de la cantidad de arsénico presente en la disolución, para el intervalo estudiado de 2.9 a 57.6 mg.

TABLA IX

Precipitación del sulfuro de arsénico en medio 1N en ClH

Tiempo de hidrólisis (minutos)	As presente (mg)	As encontrado (mg)		Diferencias (mg)	
10	57.6	57.5	57.8	- 0.1	+ 0.2
	2.9	2.9	3.0	0.0	+ 0.1
5	57.6	57.0	56.8	- 0.6	- 0.8
	2.9	2.3	2.5	- 0.6	- 0.4
9	57.6	57.5	57.7	- 0.1	+ 0.1
	2.9	2.7	3.1	- 0.2	+ 0.2
8	57.6	57.4	57.7	- 0.2	+ 0.1
	2.9	2.8	2.9	- 0.1	0.0
7	57.6	57.5	57.8	- 0.1	+ 0.2
	2.9	3.0	2.7	+ 0.1	- 0.2
6	57.6	57.0	57.1	- 0.6	- 0.5
	2.9	2.3	2.1	- 0.6	- 0.8

TABLA X

Precipitación del sulfuro de arsénico en medio CIH

Normalidades N	Tiempo	As presente (mg)	As encontrado (mg)			Diferencias (mg)		
0.05	70 min	57.6	57.5	57.4	57.4	- 0.1	- 0.2	- 0.2
		28.8	29.0	28.7	28.7	+ 0.2	- 0.1	- 0.1
		11.5	11.3	11.6	11.7	- 0.2	+ 0.1	+ 0.2
		2.9	2.8	2.9	3.0	- 0.1	0.0	+ 0.1
0.1	12 min 30 s	57.6	57.6	57.8	57.5	0.0	+ 0.2	- 0.1
		28.8	28.7	28.9	28.9	- 0.1	+ 0.1	+ 0.1
		11.5	11.4	11.4	11.7	- 0.1	- 0.1	+ 0.2
		2.9	2.8	2.7	3.0	- 0.1	- 0.2	+ 0.1
0.2	12 min	57.6	57.8	57.7	57.7	+ 0.2	+ 0.1	+ 0.1
		28.8	28.8	28.9	29.0	0.0	+ 0.1	+ 0.2
		11.5	11.5	11.6	11.3	0.0	+ 0.1	- 0.2
		2.9	2.7	2.9	3.0	- 0.2	0.0	+ 0.1
0.5	10 min	57.6	57.4	57.4	57.6	- 0.2	- 0.2	0.0
		28.8	28.6	28.9	28.7	- 0.2	+ 0.1	- 0.1
		11.5	11.7	11.3	11.4	+ 0.2	- 0.2	- 0.1
		2.9	2.7	2.7	2.8	- 0.2	- 0.2	- 0.1
1	7 min	57.6	57.5	57.7	57.5	- 0.1	+ 0.1	- 0.1
		28.8	28.9	29.0	28.6	+ 0.1	+ 0.2	- 0.2
		11.5	11.7	11.5	11.4	+ 0.2	0.0	- 0.1
		2.9	2.9	3.0	2.9	0.0	+ 0.1	0.0
1.5	4 min	57.6	57.8	57.6	57.7	+ 0.2	0.0	+ 0.1
		28.8	28.8	28.7	28.9	0.0	- 0.1	+ 0.1
		11.5	11.3	11.6	11.3	- 0.2	+ 0.1	- 0.2
		2.9	2.8	2.7	2.8	- 0.1	- 0.2	- 0.1
2	2 min 30 s	57.6	57.4	57.7	57.5	- 0.2	+ 0.1	- 0.1
		28.8	28.9	29.0	28.6	+ 0.1	+ 0.2	- 0.2
		11.5	11.3	11.4	11.6	- 0.2	- 0.1	+ 0.1
		2.9	3.0	2.8	2.7	+ 0.1	- 0.1	- 0.2

TABLA XI

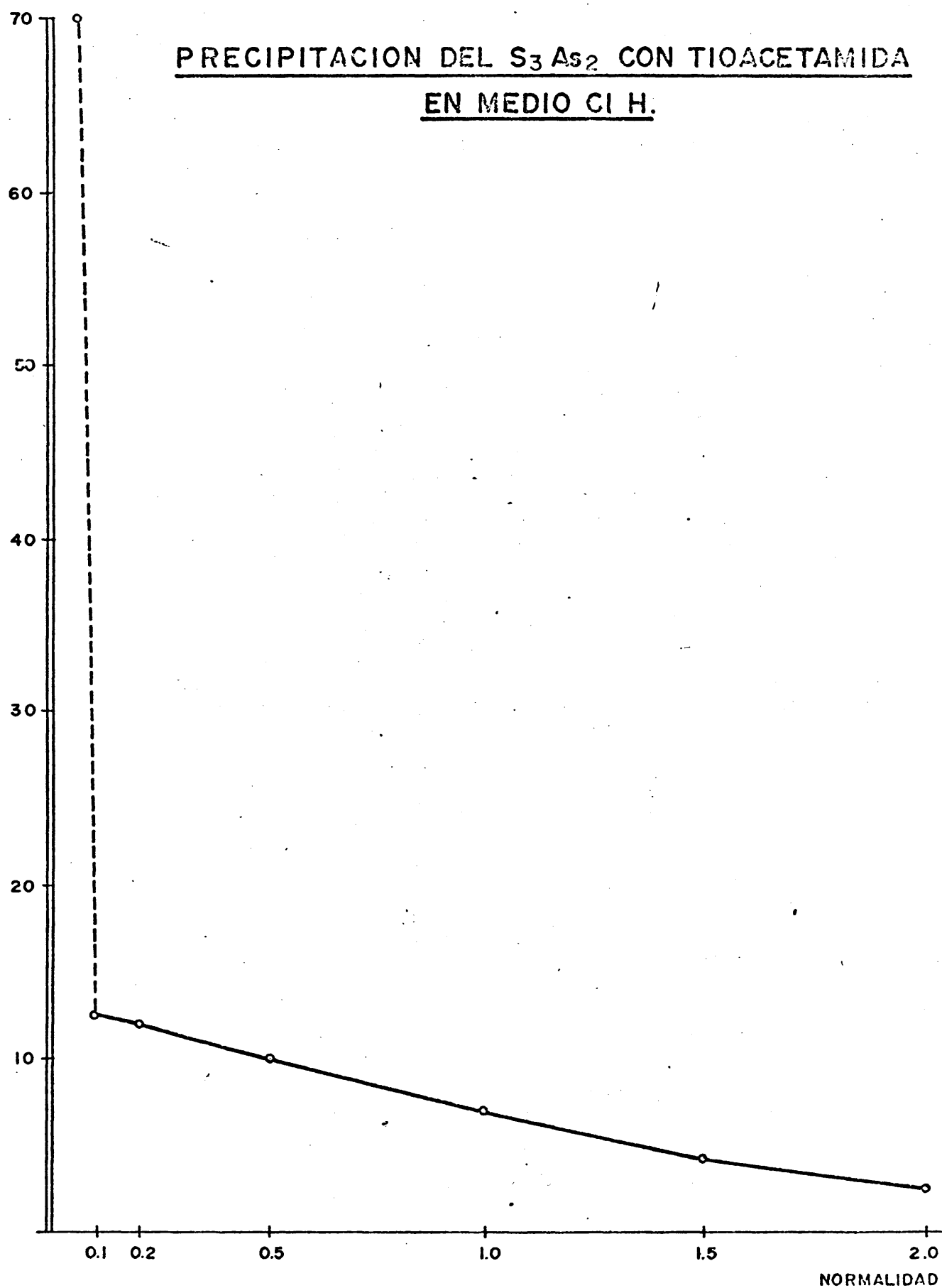
Medio Clorhídrico

Tiempo mínimo	Normalidades N	Incremento Δn N	F(t, n) (*) tiempo Δt	$\Delta n = 0.1N$ tiempo Δt	Intervalo óptimo
70 min	0.05	$\Delta n = 0.05$	$\Delta t = 57 \text{ min } 30 \text{ s}$	-	
12 min 30 s	0.10	$\Delta n = 0.4$	$\Delta t = 2 \text{ min } 30 \text{ s}$	$\Delta t = 37 \text{ s}$	0.1N-1.5N en CIH
10 min	0.50	$\Delta n = 0.5$	$\Delta t = 3 \text{ min}$	$\Delta t = 36 \text{ s}$	
7 min	1.00	$\Delta n = 0.5$	$\Delta t = 3 \text{ min}$	$\Delta t = 36 \text{ s}$	
4 min	1.50	$\Delta n = 0.5$	$\Delta t = 1 \text{ min } 30 \text{ s}$	-	
2 min 30 s	2.00				

(*) Medida de tiempos con error < 30 s.

MINUTOS

PRECIPITACION DEL S_3As_2 CON TIOACETAMIDA
EN MEDIO $Cl H$.



NORMALIDAD

II.2. Estudio de la precipitación del Sulfuro de Arsénico con la Tioacetamida en medio Acido Sulfúrico.

Después de estudiar la precipitación del sulfuro de arsénico en medio ácido clorhídrico interesa su estudio en otros medios para ver comparativamente su influencia en la precipitación de este sulfuro, pues se sabe (1, 17, 23, 24, 25, 26) que en la hidrólisis de la tioacetamida no sólo interviene la concentración del medio ácido, sino también la naturaleza del mismo, así como los iones extraños presentes.

De este modo, se estudia ahora el medio sulfúrico, siguiendo un procedimiento análogo al del clorhídrico. Se considera fija la cantidad de tioacetamida a un exceso doble de la cantidad teórica para precipitar el arsénico en forma de S_3As_2 , la misma temperatura del punto de ebullición del agua, para la hidrólisis de este reactivo y, también, la misma cantidad de arsénico, variable en el intervalo 2.9 a 57.6 mg.

Las variables a estudiar son, pues, las siguientes:

- . Concentración del medio ácido
- . Tiempo de reacción

II.2.1. Experimentos Preliminares.

Para estos experimentos se toma como punto de partida el medio 1N en SO_4H_2 , con el tiempo de calentamiento de 7 minutos encontrado para esta concentración en el caso del medio clorhídrico. Al observar que este tiempo es suficiente,

se disminuye de minuto en minuto hasta encontrar, en 5 minutos 30 segundos, el tiempo mínimo para esta concentración (tabla XII); comprobaciones con 5 minutos solamente, no han dado resultados cuantitativos.

II.2.2. Estudios Cuantitativos. Resultados y Discusión.

Se continúa con este estudio del medio SO_4H_2 realizando una serie de experimentos con las restantes concentraciones utilizadas en el medio ClH, tomando como referencia sus respectivos tiempos mínimos y disminuyendo de minuto en minuto, hasta obtener su verdadero valor. Así, hemos encontrado que para 0.1N, 0.5N, 1.5N y 2N en SO_4H_2 , los tiempos mínimos son de 10,8,3 y 2, respectivamente. Los resultados figuran en la tabla XIII y, también los correspondientes a 0.05N y 0.2N, ya que se pretende que este estudio sea paralelo, en todos sus extremos, al del medio ClH.

En líneas generales, la precipitación del S_3As_2 en medio SO_4H_2 presenta las mismas características que en el medio ClH, si bien la velocidad de reacción es sensiblemente mayor. El tiempo mínimo disminuye al aumentar la concentración de ácido y el cambio de mecanismo ocurre, igualmente, en el punto correspondiente a 1.5N como en el medio ClH; observando, así, los dos intervalos encontrados en dicho estudio, 0.1N-1.5N y 1.5N-2N.

Del mismo modo, en un medio 0.05N en SO_4H_2 la hidrólisis de la tioacetamida es demasiado lenta para la precipitación del S_3As_2 en tiempos inferiores a 60 minutos; respecto a los resultados obtenidos a 0.2N, cabe señalar que su punto representativo pertenece al tramo recto definido por el intervalo 0.1N-1.5N (gráfica Fig. Nº 2).

En la tabla-XIV se presenta un resumen que permite observar fácilmente las variaciones del tiempo mínimo Δt con respecto a los incrementos de acidez Δn dentro de los dos intervalos observados, 0.1N-1.5N y 1.5N-2N. Figura, además, en esta tabla, el intervalo de acidez óptimo seleccionado, 0.1N-1.5N, con las variaciones de Δt para el incremento fijo $\Delta n = 0.1N$.

II.2.3. Representación Gráfica.

La gráfica (Fig. Nº 2) presenta dos tramos rectos correspondientes a los dos intervalos 0.1N-1.5N y 1.5N-2N, diferenciados como en el caso del clorhídrico por su velocidad de precipitación, siendo a su vez distintas respecto a las encontradas para el medio clorhídrico, por lo que resultan diferentes las pendientes de los tramos respectivos. También destaca como característica común con el medio ClH, el punto donde ocurre el cambio de mecanismo a reacción directa, correspondiente a la acidez 1.5N.

En resumen, la velocidad de precipitación del S_3As_2 en el medio sulfúrico es, pues, directamente proporcional a la concentración de ácido e independiente de la cantidad de arsénico presente, dentro del intervalo 2.9-57.6 mg estudiado.

TABLA XII

Precipitación del sulfuro de arsénico en medio 1N en SO_4H_2

Tiempo de hidrólisis	As presente (mg)	As encontrado (mg)		Diferencias (mg)	
7 min	57.6	57.8	57.5	+ 0.2	- 0.1
	2.9	2.7	3.1	- 0.2	+ 0.2
6 min	57.6	57.7	57.4	+ 0.1	- 0.2
	2.9	2.9	2.8	0.0	- 0.1
5 min	57.6	56.9	57.2	- 0.7	- 0.4
	2.9	2.6	2.4	- 0.3	- 0.5
5 min 30 s	57.6	57.4	57.7	- 0.2	+ 0.1
	2.9	2.8	3.1	- 0.1	+ 0.2

TABLA XIII

Precipitación del sulfuro de arsénico en medio SO_4H_2

Normalidades		As presente	As encontrado				Diferencias		
N	Tiempo	(mg)	(mg)				(mg)		
0.05	60 min	57.6	57.5	57.8	57.6	- 0.1	+ 0.2	0.0	
		28.8	28.9	28.6	28.6	+0.1	- 0.2	- 0.2	
		11.5	11.4	11.6	11.6	- 0.1	+ 0.1	+0.1	
		2.9	3.0	2.9	3.0	+0.1	0.0	+0.1	
0.1	10 min	57.6	57.4	57.7	57.5	- 0.2	+ 0.1	- 0.1	
		28.8	28.9	28.8	29.0	+0.1	0.0	+ 0.2	
		11.5	11.5	11.7	11.3	0.0	+ 0.2	- 0.2	
		2.9	2.7	2.7	3.0	- 0.2	- 0.2	+ 0.1	
0.2	9 min 30 s	57.6	57.6	57.8	57.7	0.0	+ 0.2	+ 0.1	
		28.8	28.9	29.0	29.0	+ 0.1	+ 0.2	+ 0.2	
		11.5	11.7	11.4	11.4	- 0.2	- 0.1	- 0.1	
		2.9	2.8	2.9	3.0	- 0.1	0.0	+ 0.1	
0.5	8 min	57.6	57.5	57.7	57.5	- 0.1	+ 0.1	- 0.1	
		28.8	28.6	28.7	28.7	- 0.2	- 0.1	- 0.1	
		11.5	11.7	11.3	11.6	+0.2	- 0.2	+ 0.1	
		2.9	3.1	2.8	2.8	+0.2	- 0.1	- 0.1	
1	5 min 30 s	57.6	57.6	57.8	57.4	0.0	+ 0.2	- 0.2	
		28.8	28.6	28.8	28.7	- 0.2	0.0	- 0.1	
		11.5	11.3	11.5	11.3	- 0.2	0.0	- 0.2	
		2.9	2.7	2.8	2.7	- 0.2	- 0.1	- 0.2	
1.5	3 min	57.6	57.5	57.7	57.7	- 0.1	+ 0.1	+ 0.1	
		28.8	28.9	28.7	28.6	+0.1	- 0.1	- 0.2	
		11.5	11.6	11.4	11.3	+0.1	- 0.1	- 0.2	
		2.9	2.7	2.9	2.8	- 0.2	0.0	- 0.1	
2	2 min	57.6	57.8	57.5	57.4	+ 0.2	- 0.1	- 0.2	
		28.8	28.8	28.7	28.7	0.0	- 0.1	- 0.1	
		11.5	11.5	11.3	11.3	0.0	- 0.2	- 0.2	
		2.9	3.1	2.8	2.7	+ 0.2	- 0.1	- 0.2	

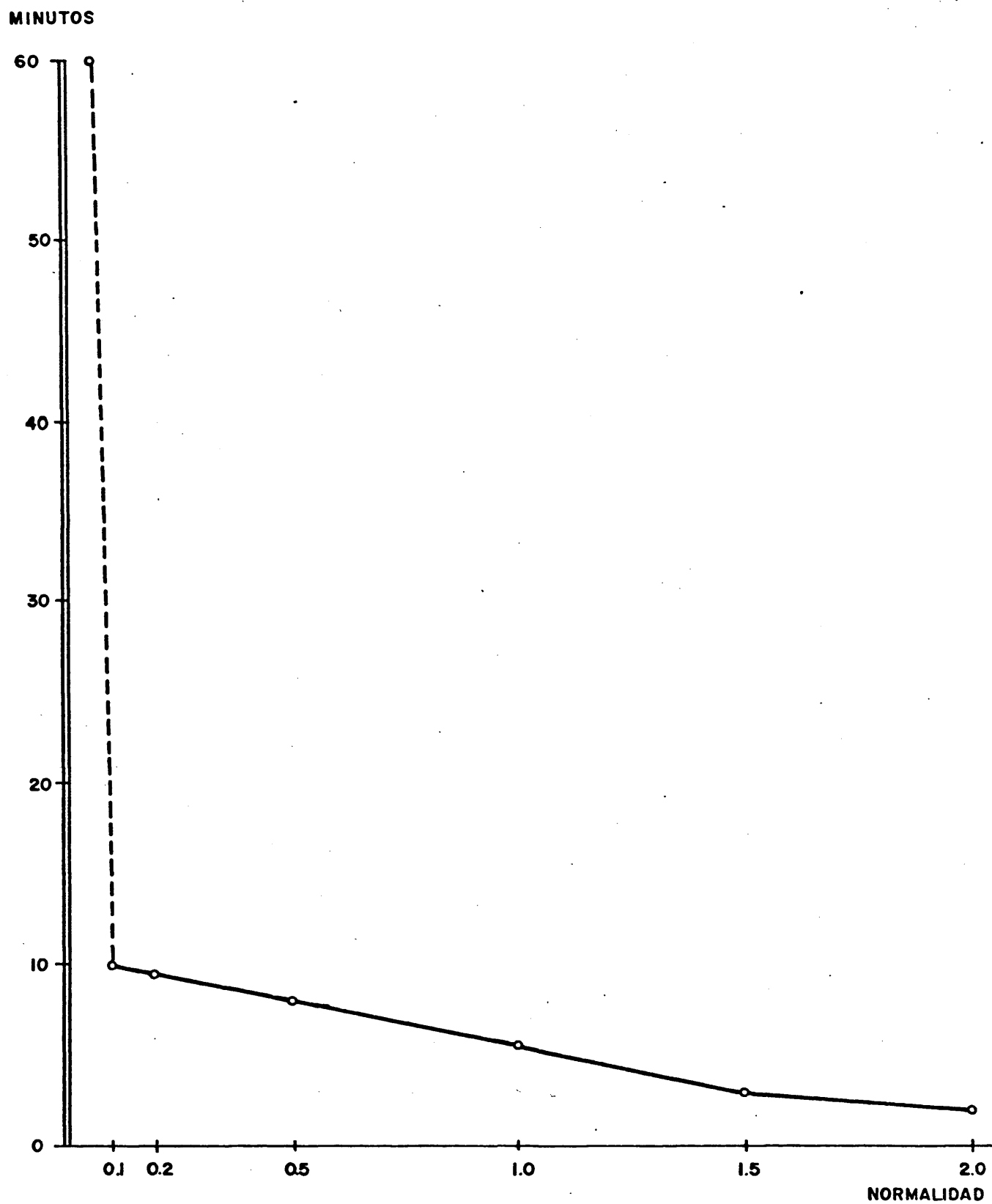
TABLA XIV

Medio sulfúrico

Tiempo mínimo	Normalidades N	Incremento Δn N	F(t, n) (*) tiempo Δt	$\Delta n = 0.1N$ tiempo Δt	Intervalo óptimo
60 min	0.05	$\Delta n = 0.05$	$\Delta t = 50$ min	-	0.1N-1.5N en SO_4H_2
10 min	0.10	$\Delta n = 0.4$	$\Delta t = 2$ min	$\Delta t = 30$ s	
8 min	0.50	$\Delta n = 0.5$	$\Delta t = 2$ min 30 s	$\Delta t = 30$ s	
5 min 30 s	1.00	$\Delta n = 0.5$	$\Delta t = 2$ min 30 s	$\Delta t = 30$ s	
3 min	1.50	$\Delta n = 0.5$	$\Delta t = 1$ min	-	
2 min	2.00				

(*) Medida de tiempos con error < 30 s.

PRECIPITACION DEL S_3As_2 CON TIOACETAMIDA
EN MEDIO SO_4H_2



11.3. Estudio de la precipitación del Sulfuro de Arsénico con la Tioacetamida en medio ácido Perclórico.

Una vez estudiados los medios ácido clorhídrico y sulfúrico, por ser los más corrientemente empleados en la precipitación de sulfuros metálicos con la tioacetamida e incluso en los mismos estudios sobre la hidrólisis de este reactivo, nos interesa de un modo especial el medio perclórico ya que se ha mostrado como el más ventajoso en estudios realizados sobre otros elementos (40, 41, 42, 43).

El procedimiento a seguir es idéntico al de los medios clorhídrico y sulfúrico. Se fijan, por tanto, las mismas variables de concentración de tioacetamida estudiada en el medio clorhídrico, de un exceso doble de reactivo con relación a la cantidad teórica para precipitar el S_3As_2 y también la temperatura de ebullición del agua.

Los experimentos se realizan con cantidades de arsénico variable en el intervalo anteriormente estudiado 2.9 a 57.6 mg, considerando como en los otros medios las variables:

- . Concentración del medio ácido
- . Tiempo de reacción

11.3.1. Experimentos Preliminares.

Se realizan estos experimentos a partir del medio 1N en ClO_4H , con tiempos de calentamiento para la hidrólisis de 7 minutos y 5 minutos, en los cuales

la precipitación es cuantitativa (tabla XV). Se continua el estudio, rebajando el tiempo de calentamiento hasta encontrar el mínimo necesario para la precipitación del S_3As_2 . En la misma tabla XV figuran los resultados para 4 minutos y 2 minutos, observando que sólo son cuantitativos los primeros; pero sí las comprobaciones realizadas con 2 minutos 30 segundos, por lo que se puede seleccionar éste como tiempo mínimo para la precipitación del S_3As_2 en 1N en ClO_4H .

11.3.2. Estudios Cuantitativos. Resultados y Discusión.

Se presentan en la tabla XVI una serie de resultados obtenidos en experimentos realizados con distintas concentraciones; pero, es obvio describir aquí el artificio seguido para su obtención, al ser idéntico a los descritos en los medios clorhídrico y sulfúrico. De estos resultados se deduce que también, como en los casos anteriores, los tiempos mínimos para la precipitación del S_3As_2 varían en razón inversa con la concentración de ácido. Se observa, asimismo, los dos intervalos de acidez antes encontrados, 0.1N-1.5N y 1.5N-2N, en los cuales se aprecia una velocidad de precipitación todavía mayor que en los respectivos medios clorhídrico y sulfúrico, ya que, para la concentración 0.1N el tiempo mínimo es de 5 minutos 30 segundos y para 2N son suficientes 15 segundos. También se puede apreciar la variación del tiempo para un aumento en la acidez de 0.5N, siendo de 1 minuto 30 segundos en el intervalo 0.1N-1.5N y de 15 segundos, aproximadamente, para el intervalo 1.5N-2N. Finalmente se incluyen los valores obtenidos para 0.05N y 0.2N tomados únicamente como puntos de referencia, según se ha estudiado en los medios anteriores clorhídrico y sulfúrico. La tabla XVII muestra un resumen de todos estos resultados, donde aparece, también, el tiempo para un incremento Δn igual a 0.5N, 0.4N y 0.1N. En esta misma tabla figura el intervalo de acidez seleccionado como óptimo, 0.1N-1.5N, que coincide en las mismas concentraciones seleccionadas anteriormente.

II.3.3. Representación Gráfica.

Cabe destacar en la representación gráfica de los tiempos en función de la acidez (Fig. Nº 3), los dos tramos rectos observados anteriormente, pero con menor pendiente, lo que indica la mayor velocidad de precipitación del sulfuro en este medio.

Se deduce, pues, de este estudio, la proporcionalidad inversa observada en los medios clorhídrico y sulfúrico, destacando, asimismo, el punto correspondiente a la concentración 1.5N aunque se muestra menos acusado el cambio a precipitación directa.

También se observa, como en los medios anteriores, que la velocidad de precipitación es independiente de la cantidad de arsénico presente, dentro del intervalo estudiado, 2.9-57.6 mg.

TABLA XV

Precipitación del sulfuro de arsénico en medio 1N en ClO_4H

Tiempo de hidrólisis	As presente (mg)	As encontrado (mg)		Diferencias (mg)	
7 min	57.6	57.4	57.5	- 0.2	- 0.1
	2.9	2.8	3.1	- 0.1	+ 0.2
5 min	57.6	57.6	57.8	0.0	+ 0.2
	2.9	2.7	2.8	- 0.2	- 0.1
4 min	57.6	57.4	57.4	- 0.2	- 0.2
	2.9	2.8	3.0	- 0.1	+ 0.1
2 min	57.6	57.0	57.1	- 0.6	- 0.5
	2.9	2.4	2.5	- 0.5	- 0.4
2 min 30 s	57.6	57.8	57.5	+ 0.2	- 0.1
	2.9	2.7	2.9	- 0.2	0.0

TABLA XVI

Precipitación del As_2S_3 con TAA en medio ClO_4H

Normalidades		As presente	As encontrado				Diferencias		
N	Tiempo	(mg)	(mg)				(mg)		
0.05	55 min	57.6	57.4	57.5	57.4	- 0.2	- 0.1	- 0.2	
		28.8	28.9	28.7	28.9	+0.1	- 0.1	+0.1	
		11.5	11.3	11.7	11.5	- 0.2	+0.2	0.0	
		2.9	2.8	2.7	3.0	- 0.1	- 0.2	+0.1	
0.1	5 min 30 s	57.6	57.6	57.7	57.8	0.0	+ 0.1	+0.2	
		28.8	28.9	29.0	29.0	+0.1	+0.2	+0.2	
		11.5	11.3	11.4	11.6	- 0.2	- 0.1	+0.1	
		2.9	3.0	2.9	2.7	+0.1	0.0	- 0.2	
0.2	5 min	57.6	57.5	57.7	57.4	- 0.1	+0.1	- 0.2	
		28.8	28.6	28.7	28.7	- 0.2	- 0.1	- 0.1	
		11.5	11.6	11.7	11.5	+0.1	+0.2	0.0	
		2.9	2.8	2.9	3.1	- 0.1	0.0	+0.2	
0.5	4 min	57.6	57.8	57.5	57.7	+0.2	- 0.1	+0.1	
		28.8	28.8	28.7	29.0	0.0	- 0.1	+0.2	
		11.5	11.3	11.5	11.3	- 0.2	0.0	- 0.2	
		2.9	3.1	2.8	3.0	+0.2	- 0.1	+0.1	
1	2 min	57.6	57.5	57.4	57.7	- 0.1	- 0.2	+0.1	
		28.8	28.9	28.7	28.6	+0.1	- 0.1	- 0.2	
		11.5	11.6	11.7	11.5	+0.1	+0.2	0.0	
		2.9	2.9	2.7	2.7	0.0	- 0.2	- 0.2	
1.5	30 s	57.6	57.7	57.6	57.4	+0.1	0.0	- 0.2	
		28.8	28.9	28.8	29.0	+0.1	0.0	+0.2	
		11.5	11.3	11.4	11.6	- 0.2	- 0.1	+0.1	
		2.9	3.0	3.1	2.9	+0.1	+0.2	0.0	
2	15 s	57.6	57.8	57.5	57.7	+0.2	- 0.1	+0.1	
		28.8	28.7	28.7	28.9	- 0.1	- 0.1	+0.1	
		11.5	11.3	11.6	11.5	- 0.2	+0.1	0.0	
		2.9	2.7	2.8	3.0	- 0.2	- 0.1	+0.1	

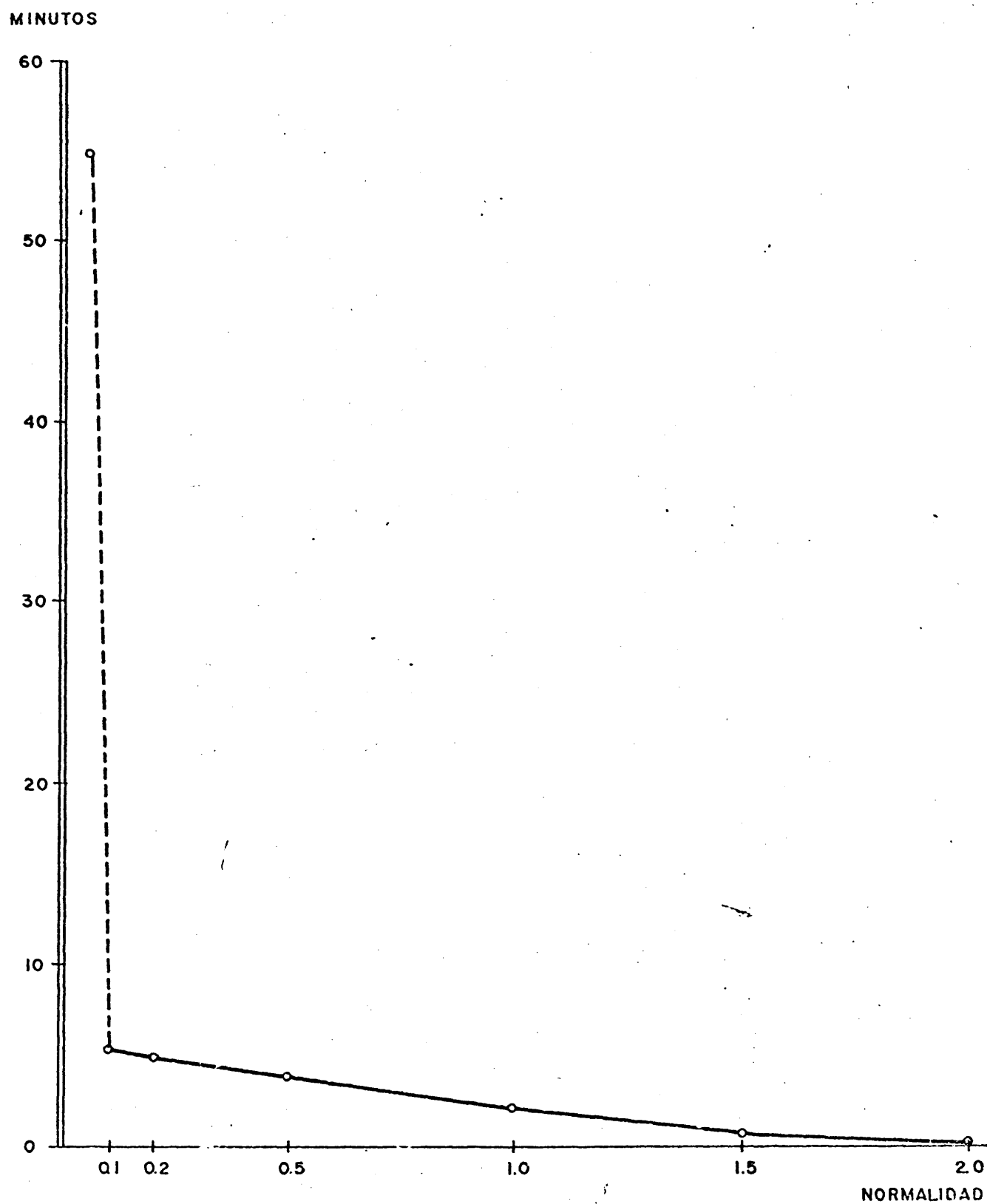
TABLA XVII

Medio perclórico

Tiempo mínimo	Normalidades N	Incremento Δn N	F(t, n) (*) tiempo Δt	$\Delta n = 0.1N$ tiempo Δt	Intervalo óptimo
55 min	0.05	$\Delta n = 0.05$	$\Delta t = 49 \text{ min } 30 \text{ s}$	-	0.1N-1.5N en ClO_4H
5 min 30 s	0.10	$\Delta n = 0.4$	$\Delta t = 1 \text{ min } 30 \text{ s}$	$\Delta t = 22 \text{ s}$	
4 min	0.50	$\Delta n = 0.5$	$\Delta t = 2 \text{ min}$	$\Delta t = 24 \text{ s}$	
2 min	1.00	$\Delta n = 0.5$	$\Delta t = 1 \text{ min } 30 \text{ s}$	$\Delta t = 22 \text{ s}$	
30 s	1.50	$\Delta n = 0.5$	$\Delta t = 15 \text{ s}$	-	
15 s	2.00	$\Delta n = 0.5$			

(*) Medida de tiempos con error < 30 s.

PRECIPITACION DEL S_3As_2 CON TIOACETAMIDA
EN MEDIO ClO_4H .



II.4. Influencia de los medios ácidos estudiados, clorhídrico, sulfúrico y perclórico, en la precipitación del S_3As_2 e hidrólisis de la tioacetamida.

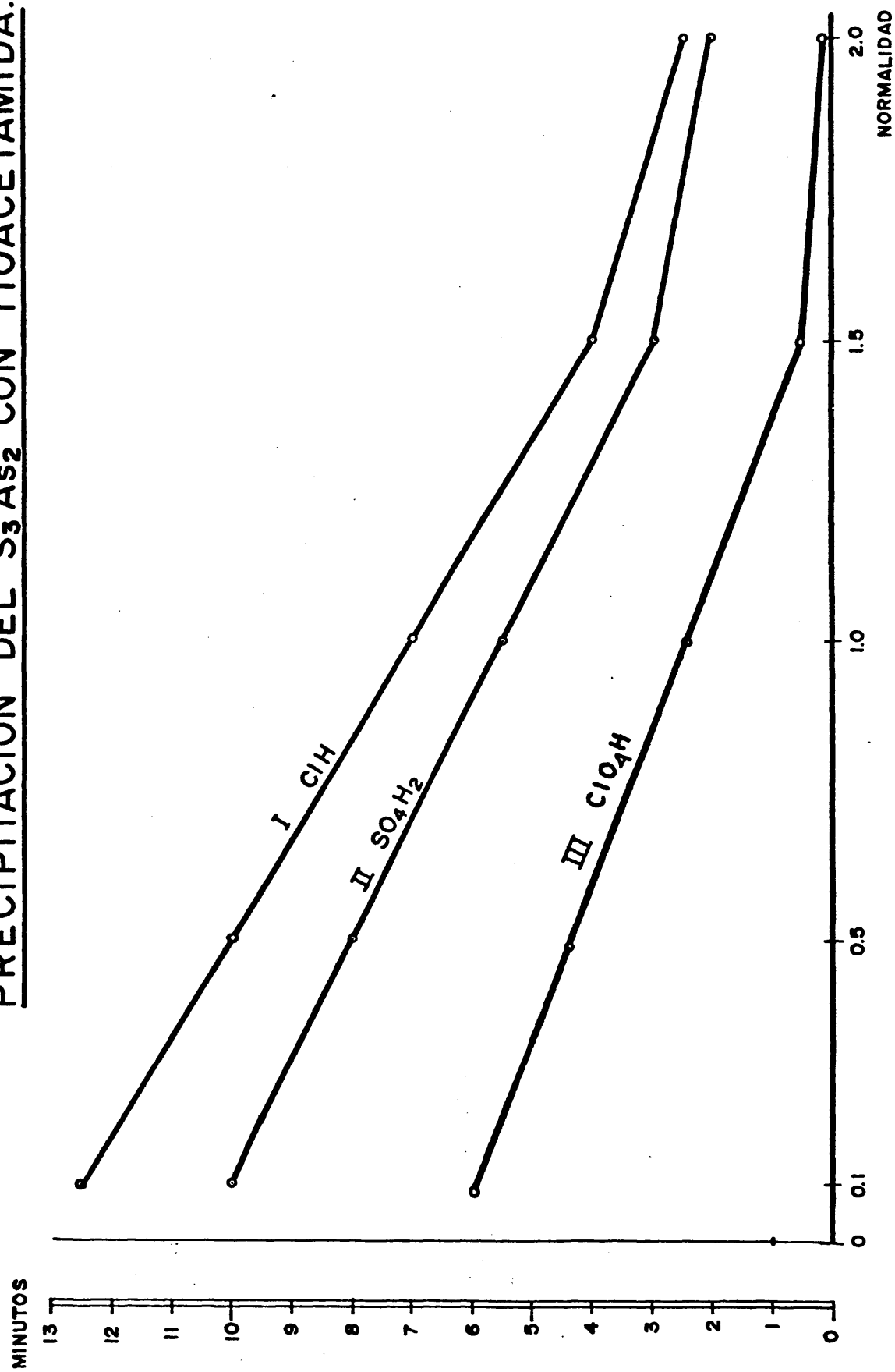
La figura N° 4 muestra las tres gráficas conjuntas de los tiempos mínimos en función de la acidez correspondientes a los medios clorhídrico, sulfúrico y perclórico, que permiten un somero y rápido estudio comparativo de esta precipitación. En ella destacan, primeramente, las diferentes pendientes de los tramos rectos observadas en los intervalos 0.1N-1.5N y 1.5N-2N para cada medio, correspondiendo los de menor pendiente al medio perclórico. Este medio es, en efecto, el más rápido para la precipitación del S_3As_2 , sobre todo si se comparan sus tiempos mínimos a 0.1N, cuyas diferencias frente al clorhídrico y sulfúrico son, respectivamente, 7 minutos y 4 minutos 30 segundos; lo que implica una mayor velocidad en la reacción de hidrólisis de la tioacetamida en el medio perclórico.

También destacan en estas gráficas los puntos angulosos que aparecen justo en todos los ácidos a la misma concentración de 1.5N, indicando que el cambio de mecanismo a reacción directa ocurre a esta concentración en los tres medios clorhídrico, sulfúrico y perclórico; de aquí que coincidan los tres medios seleccionados en el mismo intervalo de acidez óptimo, 0.1N-1.5N.

En cuanto a las características de los precipitados obtenidos en estos diferentes medios, no se aprecia, a simple vista, diferencia alguna, si bien el del medio perclórico filtra más rápidamente sin adherirse a las paredes de los recipientes. Pero, con respecto a la cuantitatividad de los resultados, se muestran los tres medios igualmente satisfactorios, pudiendo utilizar cualquiera de ellos según convenga al problema en cuestión.

Finalmente, cabe subrayar que los tiempos mínimos encontrados para la precipitación cuantitativa del S_3As_2 en los tres medios estudiados, son independientes del arsénico presente.

PRECIPITACION DEL S_3As_2 CON TIOACETAMIDA.



II.5. Estudio de la precipitación del As (V) con la tioacetamida.

Habiendo llevado a cabo el estudio de la precipitación del As (III) con la tioacetamida y ante la posibilidad de encontrar este elemento con valencia (V), hemos creído conveniente abordar, ahora, este problema, para ver si es posible la determinación del As (V) utilizando el mismo procedimiento del As (III).

Condiciones de Reacción

En todos los casos se establecen las mismas condiciones de reacción del As (III) (ver pág. 28).

Reactivos

Disolución tipo de arsénico (V).- Se disuelven 10.0000 g de $\text{AsO}_4\text{HNa}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Merck) con agua destilada y se diluye a 1 l (cada ml de disolución equivale a 2.4 mg de As). La valoración se realiza frente a tiosulfato sódico (por yodometría).

Disolución acuosa de tioacetamida (Schuchardt) al 1%.

Disolución de tiosulfato 0.02N

Acido sulfúrico (Merck) de 95-97 % $d = 1.84$

Acido sulfuroso (Merck) de 5-6 % $d = 1.03$

Acido nítrico (Merck) de 65% $d = 1.45$

Acido clorhídrico (Merck) de 37 % $d = 1.19$

Bisulfito sódico (Merck)

Ioduro potásico (Merck)

Indicador: Disolución acuosa de almidón al 1%

Modo de Operar.

El modo de operar es idéntico al descrito para el As (III) salvo la reducción previa del As (V) para su precipitación en forma de S_3As_2 .

La reducción se realiza calentando la solución problema a ebullición con ácido sulfuroso en medio sulfúrico, utilizando yoduro potásico como catalizador y una solución saturada de bisulfito sódico. Así, una parte alícuota de 100 ml de la solución tipo se trata con 20 ml de sulfuroso haciendo el medio 2N en ácido sulfúrico, se añade una pequeña cantidad de IK y 2 ml de una solución saturada de bisulfito sódico. Se elimina el exceso de SO_2 por ebullición y se mantiene ésta hasta la aparición de un precipitado amarillo naranja de I_3As , que se disuelve en agua destilada y se lleva a un volumen de 200 ml. Un ml de esta solución contiene 1.2 mg de arsénico (Siguiendo el método de Gaston Charlot (84), pág. 604).

II.5.1. Resultados y Discusión.

II.5.1.1. Experimentos Preliminares.

Antes del estudio cuantitativo se realizaron experimentos preliminares intentando aprovechar la acción reductora de la tioacetamida y precipitar, así, el arsénico en forma de S_3As_2 . La tabla XVIII presenta una serie de resultados obtenidos con 12 mg de As en medio 1N en SO_4H_2 , exceso doble de tioacetamida y 30 minutos de calentamiento, pero se observa que todos ellos presentan errores positivos, tanto si se considera el As precipitado en forma de S_3As_2 como de S_5As_2 .

Ante la posibilidad de que el error observado por exceso, pudiera ser debido a la separación de azufre elemental durante la reducción, se realiza otra serie de experiencias en las mismas condiciones anteriores, pero lavando primero el precipitado con S_2C caliente y luego con agua destilada. Los resultados (tabla XIX) tampoco son satisfactorios, mostrando ahora errores por exceso o por defecto según se considere el S_3As_2 o el S_5As_2 . Sin embargo, existe cuantitatividad si la valoración del arsénico, una vez disuelto el precipitado, se hace por volumetría, lo que nos indica que éste es mezcla de dichos sulfuros.

TABLA XVIII

Precipitación del As (V) con TAA en medio SO_4H_2 1N.
Tiempo de hidrólisis 30 minutos

Arsénico presente mg	Arsénico encontrado		Diferencias mg	
	Calculado como S_5As_2 mg	Calculado como S_3As_2 mg		
12.0	13.2	16.6	+ 1.2	+4.6
12.0	13.7	17.3	+ 1.7	+5.3
12.0	13.8	17.4	+ 1.8	+5.4
12.0	13.3	16.8	+ 1.3	+4.8
12.0	13.5	17.1	+ 1.5	+5.1

TABLA XIX

Precipitación del As (V) con TAA en medio SO_4H_2 1N, lavando el precipitado con S_2C . Tiempo de hidrólisis 30 minutos.

Arsénico presente mg	Arsénico encontrado por gravimetría		Diferencias mg	Arsénico encontrado por volumetría mg	Diferencias mg
	Calculado como S_5As_2 mg	Calculado como S_3As_2 mg			
12.0	10.5	13.2	- 1.5 +1.2	11.8	- 0.2
12.0	11.0	13.8	- 1.0 +1.8	12.1	+0.1
12.0	11.1	14.0	- 0.9 +2.0	11.9	- 0.1
12.0	11.0	13.8	- 1.0 +1.8	11.8	- 0.2
12.0	11.7	13.9	- 1.3 +1.9	12.2	+0.2

II.5.1.2. Estudios Cuantitativos.

Los experimentos se realizan en el intervalo de 3.0 a 23.0 mg de As, partiendo de la solución tipo de As (V) previamente reducida a As (III) con sulfuroso, según se indica en el Modo Operatorio.

La tabla XX muestra los resultados obtenidos donde se observa que la precipitación ha sido cuantitativa y, como en el caso del As (III), los tiempos mínimos necesarios son función de la acidez del medio, por lo que es posible aplicar el mismo método descrito para el As (III), después de su previa reducción con sulfuroso.

TABLA XX
Precipitación del arsénico (V) en medio SO_4H_2

Concentración en ácido N	Tiempo mín	As presente mg	As encontrado mg		Diferencias mg	
0.1	20	23.0	22.8	22.8	- 0.2	- 0.2
		18.0	18.1	17.8	+ 0.1	- 0.2
		12.0	12.2	12.0	+ 0.2	0.0
		9.0	9.1	8.8	+ 0.1	- 0.2
		6.0	6.2	5.9	+ 0.2	- 0.1
		3.0	3.1	3.0	+ 0.1	0.0
0.5	15	23.0	23.0	23.1	0.0	+ 0.1
		18.0	18.0	18.2	0.0	+ 0.2
		12.0	11.8	12.0	- 0.2	0.0
		9.0	9.2	9.2	+ 0.2	+ 0.2
		6.0	6.2	5.9	+ 0.2	- 0.1
		3.0	3.2	2.8	+ 0.2	- 0.2
1.0	10	23.0	23.2	23.0	+ 0.2	0.0
		18.0	17.9	17.9	- 0.1	- 0.1
		12.0	12.1	12.2	+ 0.1	+ 0.2
		9.0	8.8	9.0	- 0.2	0.0
		6.0	6.0	6.2	0.0	+ 0.2
		3.0	3.2	3.1	+ 0.2	+ 0.1
2.0	5	23.0	22.8	22.8	- 0.2	- 0.2
		18.0	18.1	17.9	+ 0.1	- 0.1
		12.0	12.1	11.8	+ 0.1	- 0.2
		9.0	8.8	8.8	- 0.2	- 0.2
		6.0	6.2	6.0	+ 0.2	0.0
		3.0	3.0	3.0	0.0	0.0

III.- ESTUDIO DEL PRECIPITADO DEL SULFURO DE ARSENICO Y SU GRAVIMETRIA.

III.1. Estudio comparativo de la Precipitación del Sulfuro de Arsénico con tioacetamida en los Medios Ácidos Clorhídrico, Sulfúrico y Perclórico y con el Método Clásico del Sulfhídrico.

Una vez logradas las condiciones óptimas para la precipitación del sulfuro de arsénico con tioacetamida en los medios ácidos clorhídrico, sulfúrico y perclórico, y teniendo en cuenta que a simple vista apenas se encuentra diferencia entre sus respectivos precipitados, se estima conveniente recurrir a técnicas instrumentales que permitan poner de relieve sus principales características físicas y químicas, para ver si existe diferencia entre ellas, sobre todo con las que presenta el obtenido por el método clásico del sulfhídrico.

Las técnicas a utilizar son las siguientes:

Termogravimetría. Con ella se determina los intervalos de temperatura en que son estables los precipitados y, al mismo tiempo, permite conocer las posibles especies químicas en que se transforma el compuesto inicial por efecto de la temperatura.

Microscopía Electrónica. Permite conocer la forma y tamaño de partícula del precipitado.

Espectroscopía de Infrarrojo. Para detectar en el precipitado su posible oxidación y también la presencia de contaminantes.

Difracción de Rayos X. Con el objeto de investigar si la estructura del precipitado es cristalina.

III.1.1. Termogravimetría.

La utilización de esta técnica se lleva a cabo con doble finalidad. De una parte, como complemento al estudio comparativo entre los sulfuros de arsénico obtenidos por precipitación homogénea y por el método clásico del sulfhídrico; pues, como es sabido (73), el procedimiento de obtención de una sustancia puede influir en su comportamiento termogravimétrico. De otra parte, para conocer la estabilidad del S_3As_2 en función de la temperatura, a fin de fijar las condiciones óptimas de secado para la determinación del arsénico precipitado con tioacetamida en forma de sulfuro.

Aparato.

Se utiliza una termobalanza Chevenard, Modelo 93, de la casa Adamel, con registro fotográfico. El horno es cilíndrico y está colocado en posición vertical con un tubo de alúmina CT BUHT de 125 v, alcanzando una temperatura máxima de 1250°C.

Procedimiento.

El estudio es auxotérmico con velocidad de calentamiento de 300°C por hora, utilizando un peso muestra del orden de 300 mg. Los precipitados se lavan con agua destilada y se secan al aire antes de llevarlos a la termobalanza.

Experimentos.

En primer lugar se realizan los termogramas del S_3As_2 precipitado con tioacetamida en los medios ClH , SO_4H_2 y ClO_4H , de concentración 0.1N y del obtenido por el método clásico del SH_2 . Todos estos precipitados fueron secados al aire durante 5 días antes de introducirlos en el horno de la termobalanza. Las figuras núms. 5, 6, 7 y 8 corresponden a los termogramas obtenidos, los cuales son practicamente iguales. Así, en todos ellos se observa, desde su comienzo, un tramo horizontal que se dibuja hasta unos $220^\circ C$; significando la estabilidad de los productos iniciales hasta esta temperatura, por su secado previo al aire durante 5 días. A partir de los $220^\circ C$ aparece, también, en todos ellos, una pérdida de peso debida probablemente a la oxidación del sulfuro.

Se realiza, seguidamente, otro termograma (Fig. nº 9) para estudiar un procedimiento rápido de secado del S_3As_2 obtenido con la tioacetamida. El estudio se realiza solamente con el precipitado obtenido en medio 1N en ClO_4H , puesto que no influye la naturaleza del medio según se observa en los termogramas anteriores. También en este caso, el precipitado fué previamente secado al aire, pero tan solo durante dos horas antes de llevarlo a la termobalanza. Este termograma presenta una caída brusca desde su comienzo hasta $160^\circ C$, en donde aparece el tramo horizontal que se dibuja hasta $220^\circ C$. A partir de esta temperatura comienza un ligero declive hasta el final del experimento.

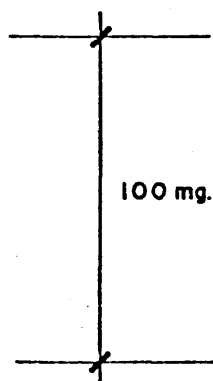
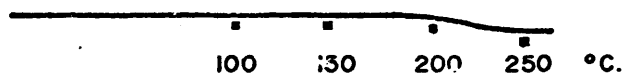
Evidentemente, la caída brusca observada al comienzo de este termograma corresponde a la rápida deshidratación del sulfuro, que en los anteriores no se puede apreciar por haber tenido lugar durante su largo tiempo de secado al aire. El

tramo recto horizontal entre 160°C y 220°C corresponde, pues, al producto anhidro. En efecto, aparte de nuestras comprobaciones por infrarrojo, también se encuentra identificado en otras investigaciones (73) que el tramo horizontal de un termograma semejante al nuestro, entre 190°C y 260°C corresponde al S_3As_2 anhidro; lo que permite definir como intervalo óptimo de temperatura de secado el comprendido entre 160°C y 220°C. De este modo hemos seleccionado para nuestro estudio gravimétrico el tiempo de secado en estufa entre 170°C - 200°C, durante dos horas hasta peso constante (*).

(*) Agradecemos a la Dra. D^a. Emilia García Clavel, Profesor de Investigación del Departamento de Química Analítica del C.S.I.C. y a sus colaboradoras, la ayuda prestada en la utilización de las técnicas Termogravimetría y Análisis Térmico Diferencial.

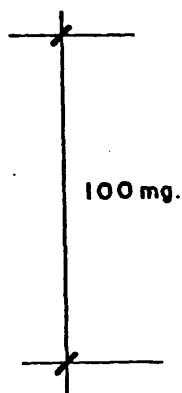
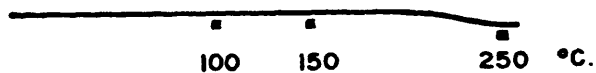
S₃As₂ OBTENIDO CON TIOACETAMIDA EN MEDIO CI H 0,1N.

PESO MUESTRA = 340,25 mg.



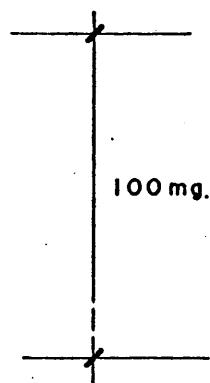
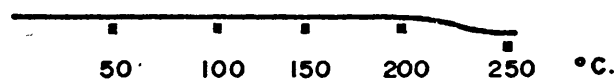
S₃As₂ OBTENIDO CON TIOACETAMIDA EN MEDIO SO₄H₂O,1N.

PESO MUESTRA = 343,45 mg.



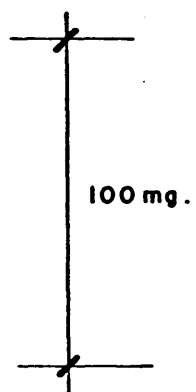
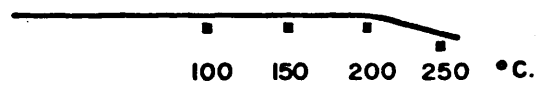
S₃As₂ OBTENIDO CON TIOACETAMIDA EN MEDIO ClO₄H 0,1N.

PESO MUESTRA = 328,43 mg.



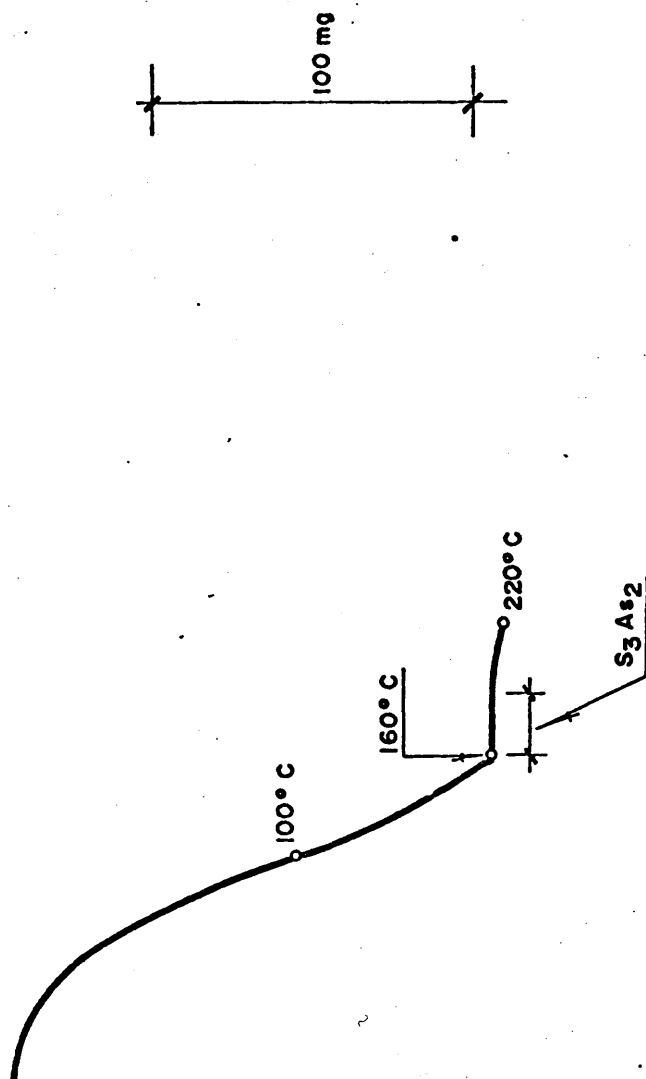
S₃As₂ OBTENIDO CON ACIDO SULFHIDRICO

PESO MUESTRA = 340,52 mg.



S₃A₂ OBTENIDO CON TIOACETAMIDA EN MEDIO Cl O₄H 1N

PESO MUESTRA = 348,33mg



III.1.2. Microscopía Electrónica.

Estudio por Microscopía Electrónica del S_3As_2

Aparato.

Un microscopio electrónico Philips 300, con Voltaje de aceleración 80 kV y aumentos comprendidos entre 10.000 y 100.000. Para la obtención de fotografías se han empleado placas Agfa-Gevaert "SCIENTIA" 6.5x9.

Procedimiento.

Se pulveriza una pequeña parte de la muestra a estudiar. Se pone dentro de un tubo de ensayo con agua y se procede, a continuación, a dispersarla con ultrasonido, de tal forma, que quede una suspensión perfectamente homogénea. Se toma con una pipeta parte de la suspensión y se coloca una gota encima de la rejilla portamuestras con película de carbono. Una vez bien seca, se introduce el portamuestras en el microscopio electrónico para su investigación.

Resultados.

Precipitación del S_3As_2 con Tioacetamida.

Medio ácido clorhídrico.

Microfotografía I.- Corresponde al S_3As_2 obtenido con tioacetamida en medio ClH 0.1N y a 23.900 aumentos. La naturaleza del precipitado es coloidal y de as

pecto irregular, más denso y de mayor tamaño que el obtenido por el método clásico con sulfhídrico, presentando un campo libre de impurezas.

Medio ácido sulfúrico.

Microfotografía II. - Muestra un precipitado del S_3As_2 obtenido a 18.800 aumentos con tioacetamida en medio SO_4H_2 0.1N, presentando aglomerados de aspecto modular, pero de características semejantes al obtenido en el caso anterior del medio clorhídrico.

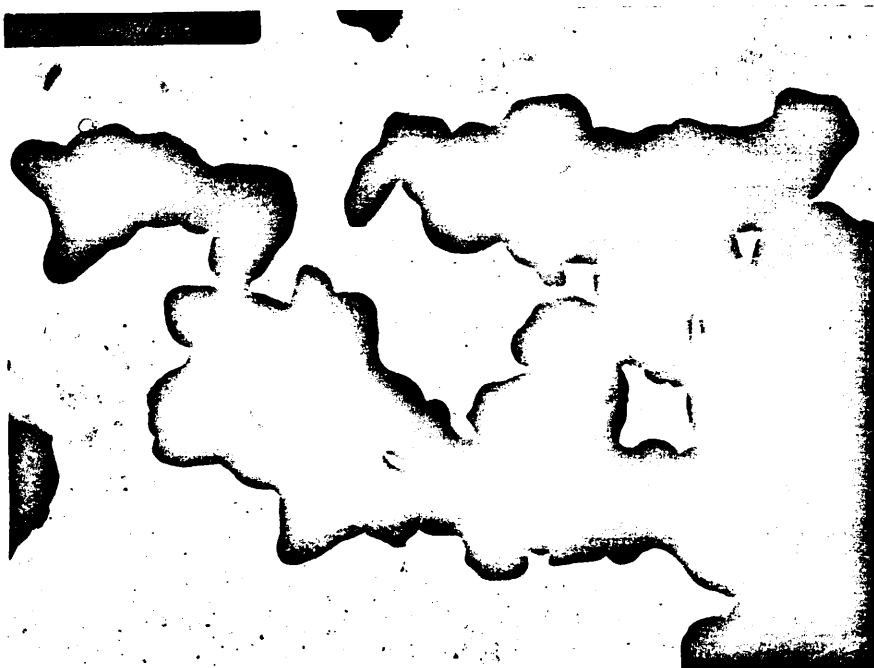
Medio ácido perclórico.

Microfotografía III. - Obtenida a 23.900 aumentos de un precipitado de S_3As_2 preparado por la técnica de soluciones homogéneas con tioacetamida en medio 0.1N en ClO_4H . El aspecto del precipitado es irregular, compacto, denso y bien nucleado. La naturaleza del precipitado es también coloidal como los del medio clorhídrico y sulfúrico.

Precipitación del S_3As_2 por el método clásico del SH_2 .

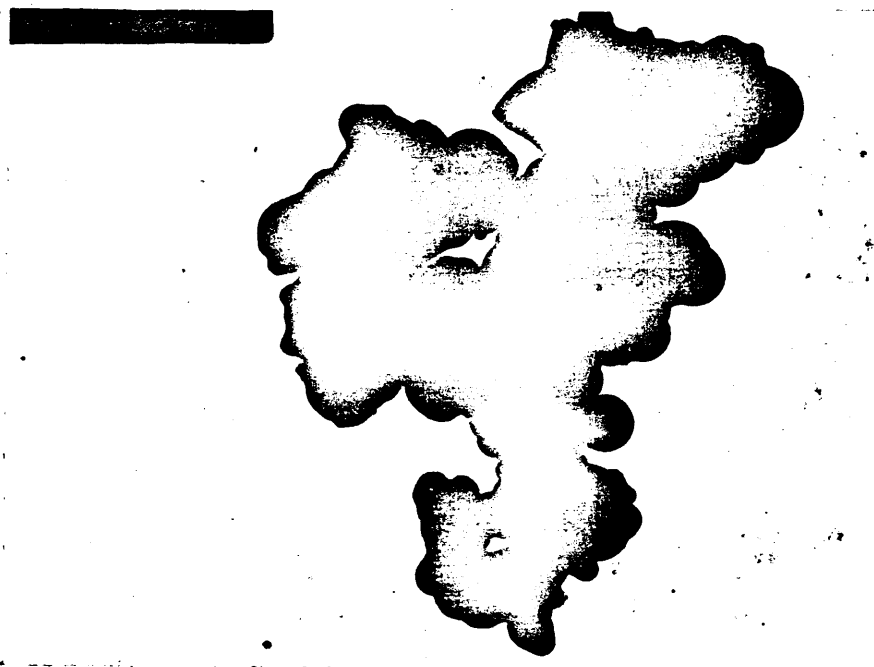
Microfotografía IV. - Obtenida a 37.600 aumentos. En ella destaca el pequeño tamaño de las partículas y su escasa densidad, apreciándose, además, un fondo con gran cantidad de impurezas y nucleación defectuosa, características de una reacción directa. El precipitado es de naturaleza coloidal (*)

(*) Agradecemos al Dr. D. Jesús Galván García, Investigador del C.S.I.C. del Instituto de Edafología y Biología Vegetal, la ayuda prestada en la utilización de esta técnica.



Microfotografía I (23.900 aumentos)

Sulfuro de arsénico con tioacetamida en medio clorhídrico 0.1N

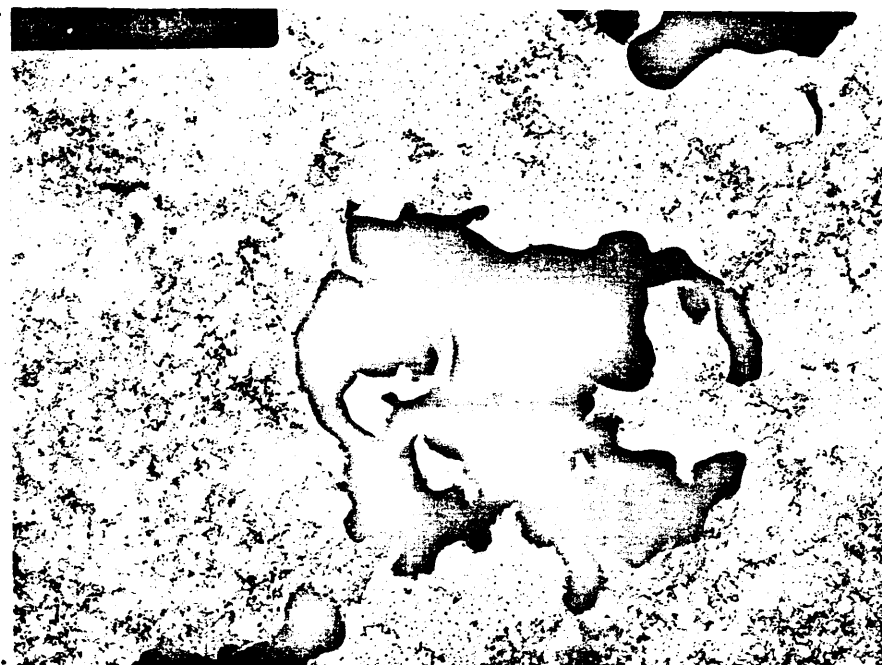


Microfotografía II (18.800 aumentos)

Sulfuro de arsénico con tioacetamida en medio sulfúrico 0.1N



Microfotografía III (23.900 aumentos)
Sulfuro de arsénico con tioacetamida en medio perclórico 0.1N



Microfotografía IV (37.600 aumentos)
Sulfuro de arsénico con ácido sulfhídrico. Método clásico

III.1.3. Espectroscopía de Infrarrojo.

Se estudia por Espectroscopía de Infrarrojo la posible oxidación del sulfuro de arsénico obtenido por precipitación en soluciones homogéneas con tioacetamida en los medios clorhídrico, sulfúrico y perclórico, incluyendo, también, el obtenido con sulfhídrico, para observar si existe alguna diferencia entre todos ellos.

Se elige este método por la gran sensibilidad y precisión para detectar sulfatos en las vibraciones de tensión $1210-1040$, $1030-960$ y $680-570\text{ cm}^{-1}$ (82). También se identifican por esta técnica los sulfitos, en las bandas $1090-990$, $660-615$ y $525-470\text{ cm}^{-1}$, así como los carbonatos en sus correspondientes $1530-1320$, $1100-1040$, $890-800$ y $745-670\text{ cm}^{-1}$, por si el precipitado hubiese sufrido absorción de anhídrido carbónico.

Se selecciona para este estudio los precipitados de S_3As_2 obtenidos con tioacetamida en los medios ClH , SO_4H_2 y ClO_4H de concentración $0.1N$. El correspondiente al Método clásico del SH_2 fué obtenido, como en él se indica, en medio clorhídrico. Todos los precipitados han sido lavados con agua destilada y secados a $170^\circ C$.

Aparato.

Espectrofotómetro de Infrarrojo Perkin Elmer, modelo 325.

Condiciones de trabajo:

Programa de rendija 5

Ganancia 1.30

Respuesta de plumilla 3

Velocidad de barrido 4

Supresión 2

Procedimiento.

Las muestras se preparan en forma de pastillas de bromuro potásico, conteniendo 1 mg de sustancia precipitada en 300 mg de bromuro, sometidas a una presión de 10 Toneladas (2 minutos de vacío y 3 minutos de presión). En todos los casos se realiza un barrido desde 4.000 a 200 cm^{-1} .

Reactivos.

Como reactivo se ha utilizado bromuro potásico (Merck).

Resultados.

Sulfuro de arsénico precipitado con tioacetamida en medio ClH 0.1N, secado a 170°C .

El espectro de la Fig. Nº 10 presenta una transmitancia ligeramente creciente en la zona de registro 4000 a 450 cm^{-1} , apareciendo una vibración a 320 cm^{-1} característica del sulfuro. No se observa la presencia de mínimos caracte-

rísticos de sulfatos, así como tampoco la presencia de sulfitos y carbonatos en las bandas de tensión correspondientes.

Sulfuro de arsénico precipitado con tioacetamida en medio SO_4H_2 0.1N secado a 170°C .

En el espectrograma de la Fig. Nº 11 se observa que no existen los mínimos característicos de las bandas de sulfatos, sulfitos ni carbonatos, apareciendo, como en el caso del medio clorhídrico, una transmitancia ligeramente creciente en la zona 4000 a 450 cm^{-1} , así como la banda a 320 cm^{-1} característica de sulfuros.

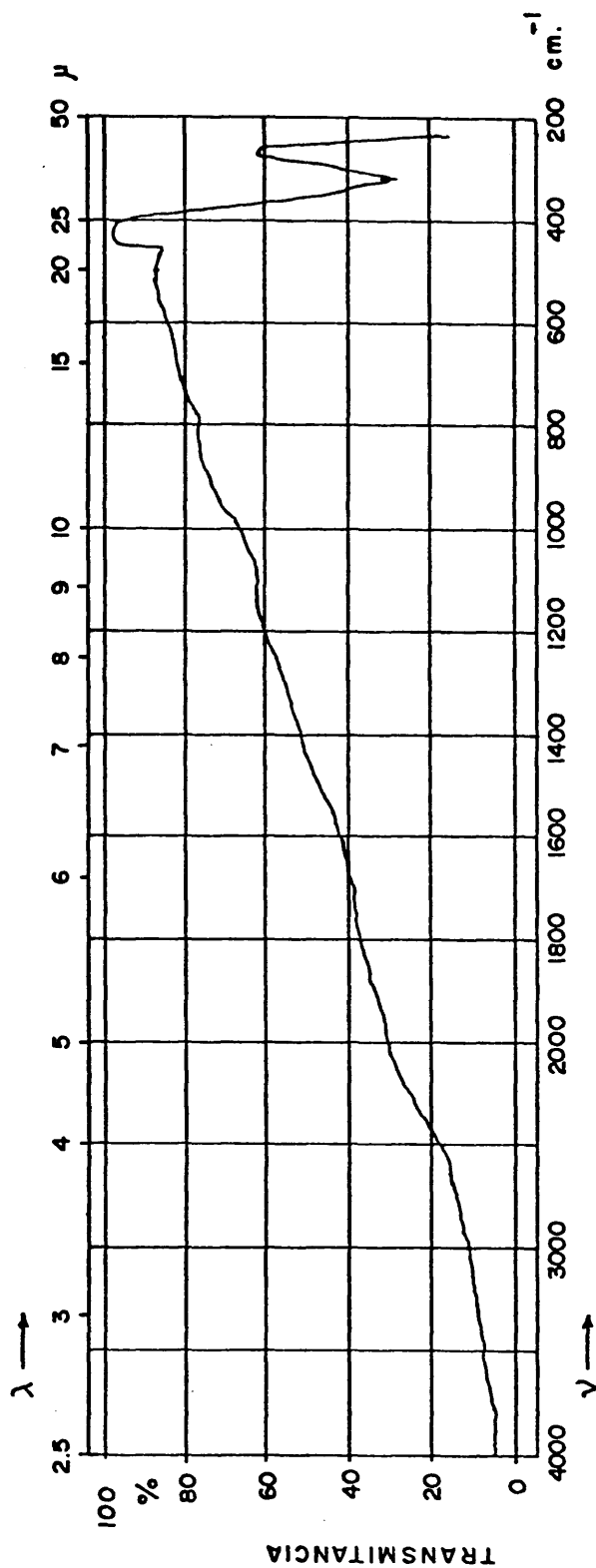
Sulfuro de arsénico precipitado con tioacetamida en medio ClO_4H 0.1N secado a 170°C .

La Fig. Nº 12 nos muestra un registro de características similares a los obtenidos para el caso del medio clorhídrico y sulfúrico, observándose, como en los dos casos anteriores, una transmitancia suavemente creciente desde 4000 a 450 cm^{-1} , así como una banda de sulfuros a 320 cm^{-1} ; no se aprecian bandas de sulfatos, sulfitos ni carbonatos.

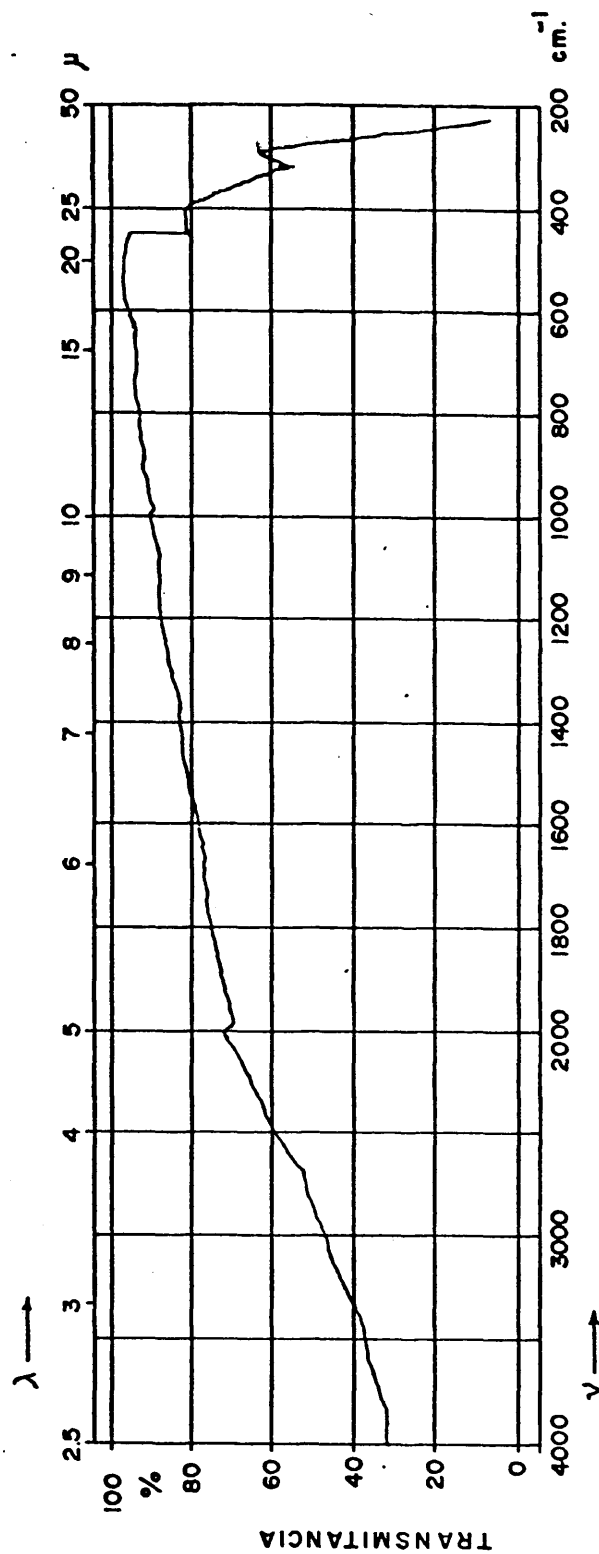
Sulfuro de arsénico precipitado por el método clásico con SH_2 , secado a 170°C .

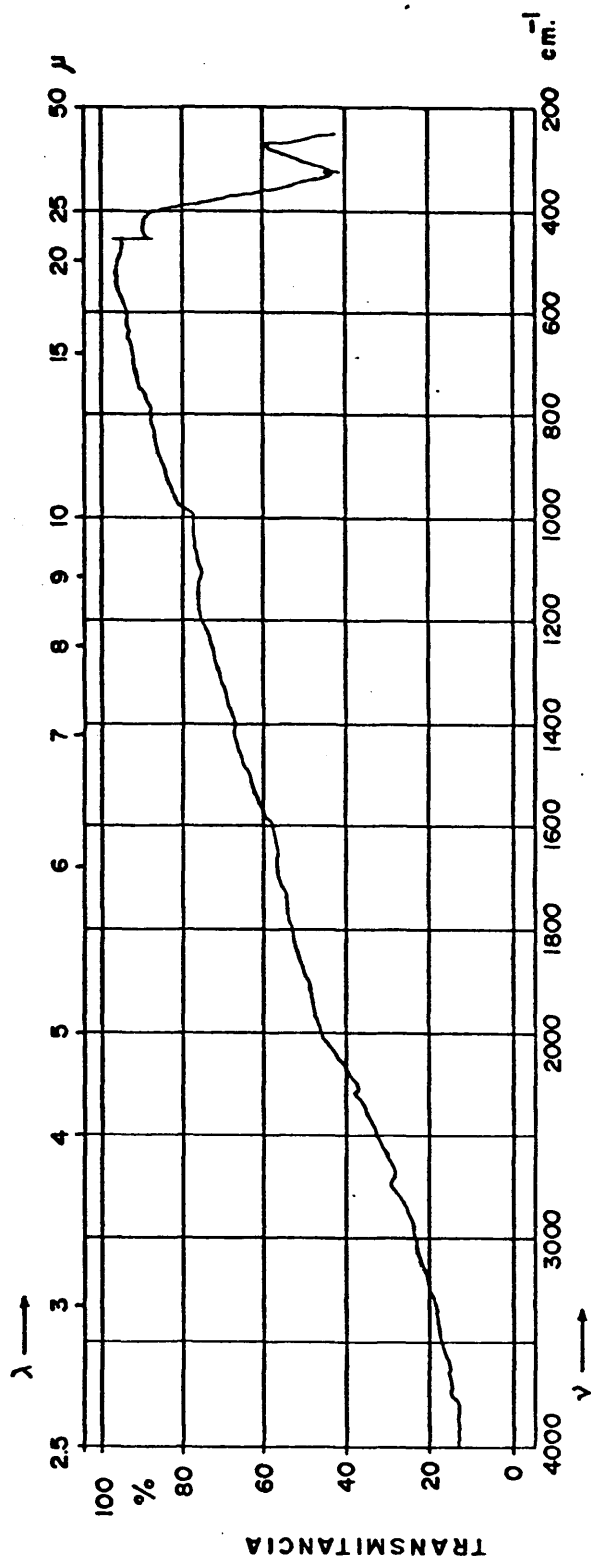
El espectrograma de la Fig. Nº 13 muestra una banda a 1110 cm^{-1} , debida a la presencia de impurezas de $\text{SO}_4^{=}$ en la muestra. También se observa la banda de sulfuros a 320 cm^{-1} , no apreciándose bandas características de sulfitos ni carbonatos.

S₃As₂ OBTENIDO CON TIOACETAMIDA EN MEDIO ACIDO CLORHIDRICO 0,1 N.

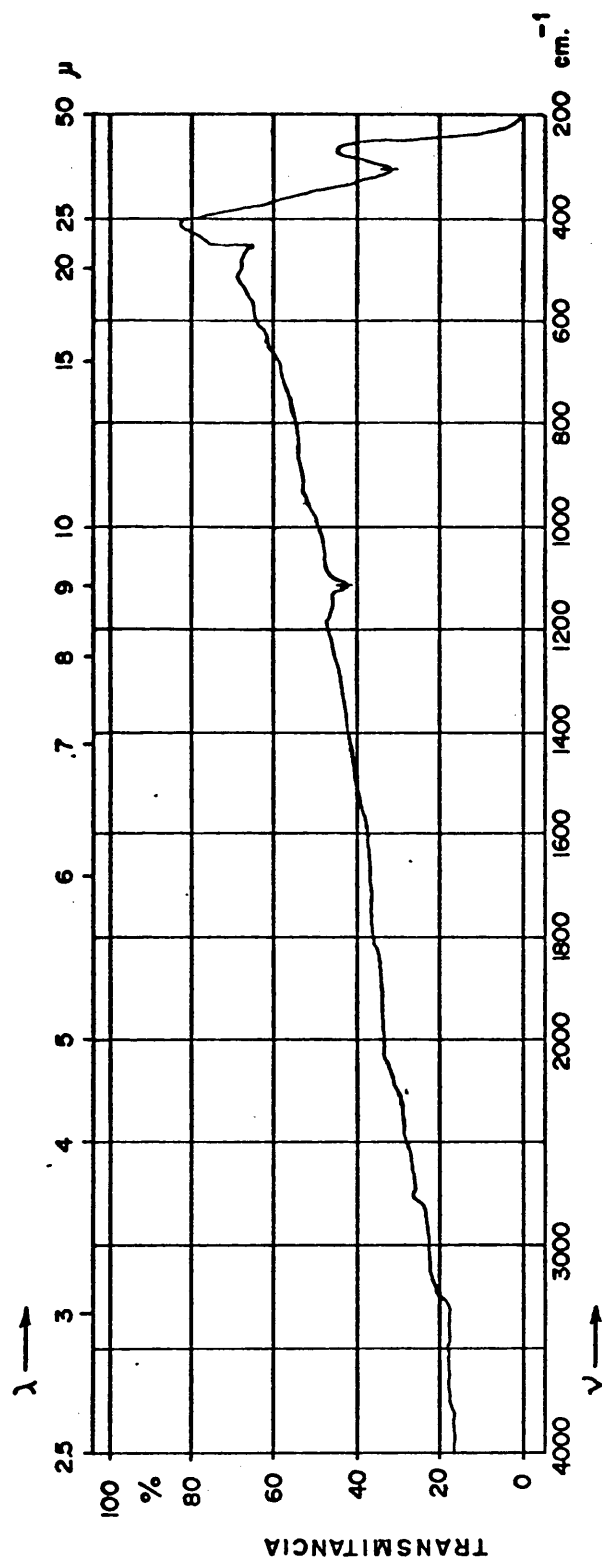


S₃As₂ OBTENIDO CON TIOACETAMIDA EN MEDIO ACIDO SULFURICO 0,1 N.



S₃As₂ OBTENIDO CON TIOACETAMIDA EN MEDIO ACIDO PERCLORICO 0,1 N.

S₃ As₂ OBTENIDO POR EL METODO CLASICO CON ACIDO SULFIDRICO



III.1.4. Estudio de los precipitados obtenidos mediante la técnica de Difracción de Rayos-X.

Se emplea para este estudio, con fines exclusivamente cualitativos, un equipo generador de rayos-X Philips PW con goniómetro PW 1050/25 para cada medida. Como detector de las radiaciones difractadas se utiliza un contador PW 1963/1.

Las condiciones de trabajo son las siguientes:

Radiación Cu $K\alpha$

Filtro Ni

Excitación 40 kV

Corriente de filamento 20 mA

Velocidad de goniómetro 2°/min

Velocidad de registro 20

Sensibilidad $\times 16$

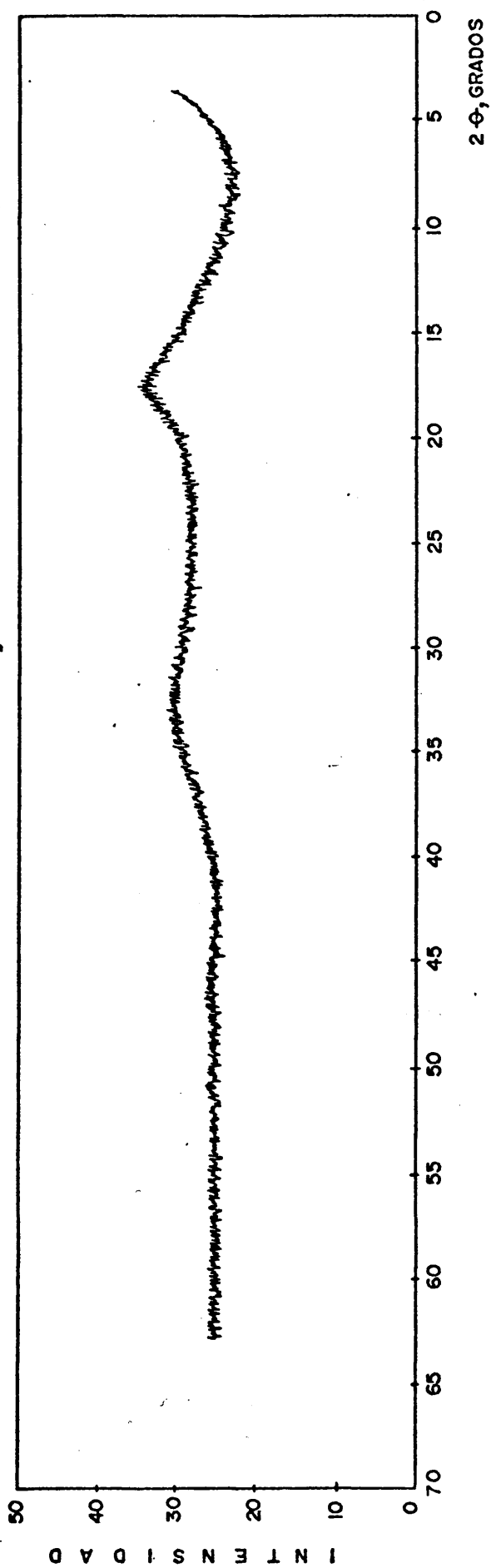
Constante de tiempo 1

Para interpretar los difractogramas y ver las probables especies cristalográficas que pudieran estar presentes, se contrastan los valores de los espaciados e intensidades relativas obtenidos en cada muestra con los dados en las siguientes fichas de las Normas ASTM:

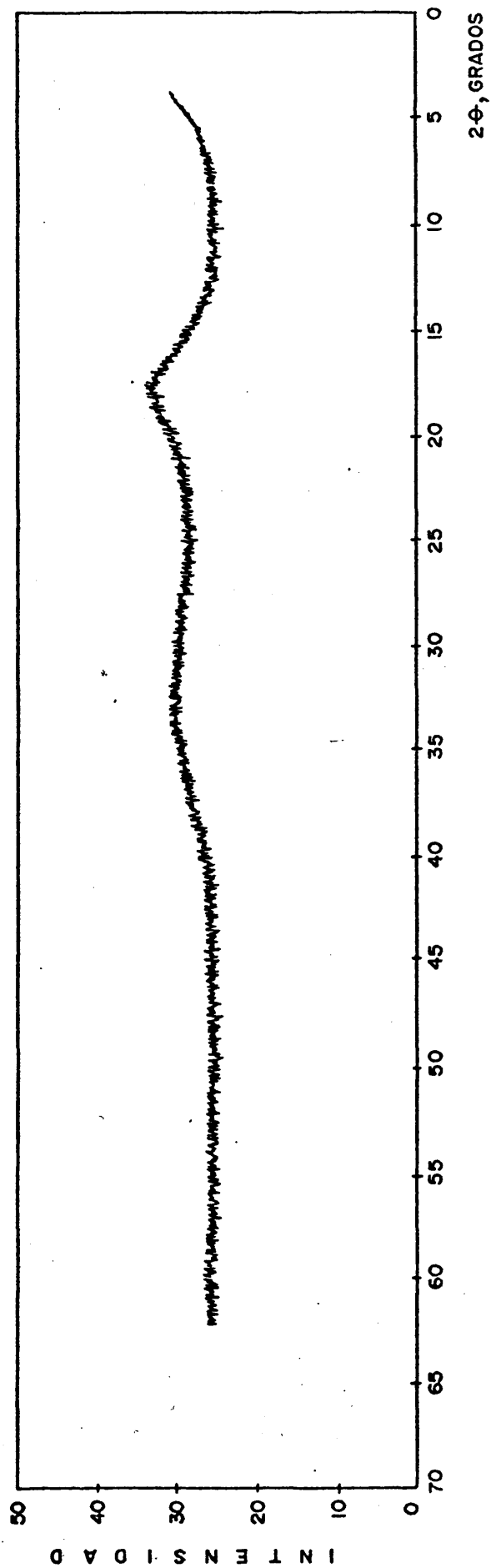
ASTM 13-141, S	ASTM 21-805, As_2S_2
ASTM 19-84, As_2S_3	ASTM 9-441, AsS
ASTM 17-207, As_4S_3	ASTM 4-0566, As_2O_3
ASTM 15-778, As_2O_3	ASTM 22-1049, As_2O_4
	ASTM 21-56, As_2O_5

El estudio se hace sobre precipitados de S_3As_2 obtenidos con la tioacetamida en los medios clorhídrico, sulfúrico y perclórico de concentración 0.1N, secados a 170°C. En sus respectivos difractogramas (Figuras núms. 14, 15 y 16) no se observa la presencia de ningún pico, lo que nos indica que este producto es totalmente amorfo. Sin embargo, el difractograma de la muestra preparada por el método clásico con SH_2 (Fig. N° 17) presenta algunos picos, indicándonos la presencia de cristales. Este hecho sorprende en principio, ya que en ningún momento se presenta el procedimiento clásico con mejores características que la precipitación homogénea. En efecto, contrastando los correspondientes espaciados con los de las normas ASTM se comprueba que dichos picos no corresponden a ninguna banda de sulfuros, sino a la presencia de azufre que precipita conjuntamente con el sulfuro.

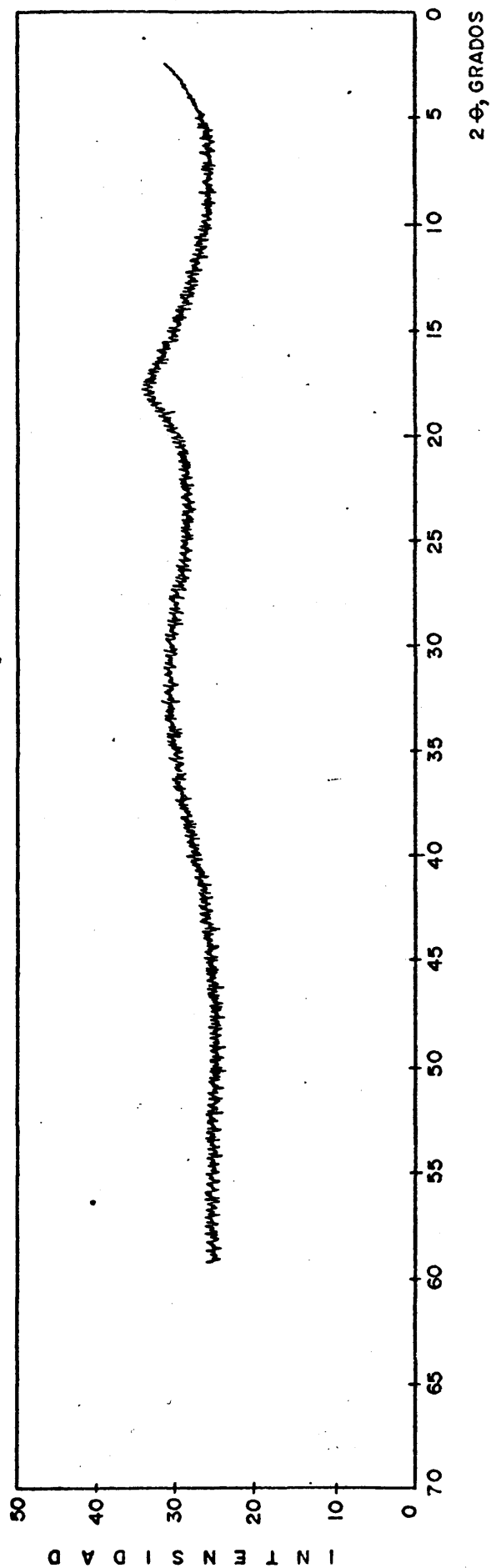
S₃As₂ OBTENIDO CON TIOACETAMIDA EN MEDIO ACIDO CLORHIDRICO 0,1 N.



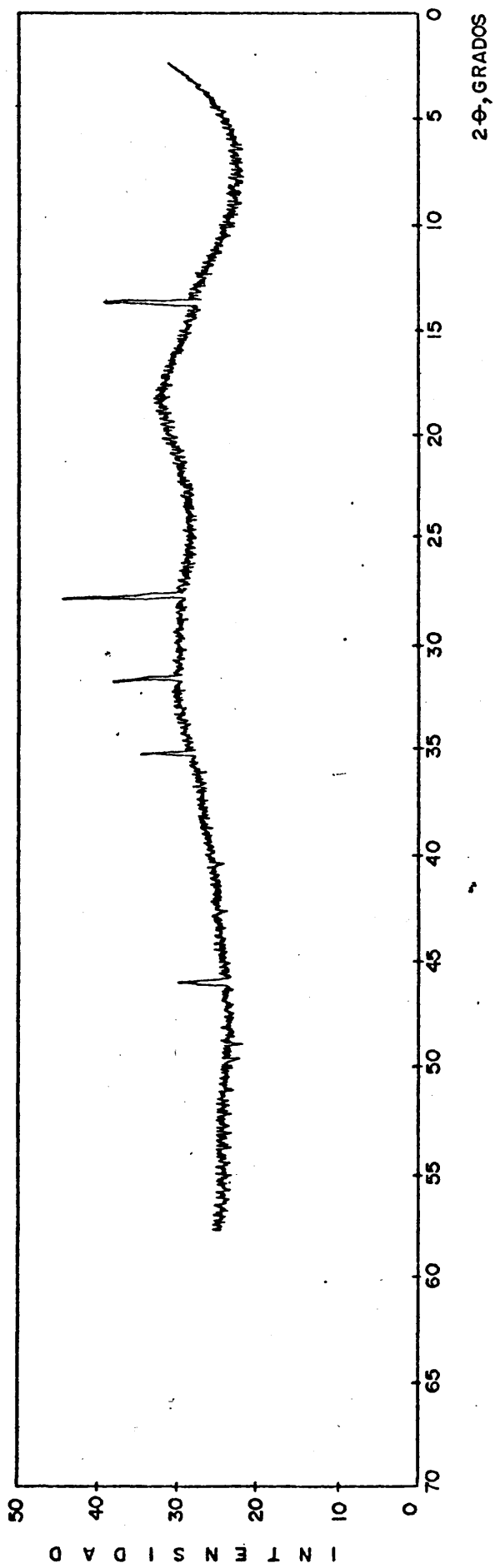
S₃As₂ OBTENIDO CON TIOACETAMIDA EN MEDIO ACIDO SULFURICO 0,1N.



S₃As₂ OBTENIDO CON TIOACETAMIDA EN MEDIO ACIDO PERCLORICO 0,1N.



S₃As₂ OBTENIDO POR EL METODO CLASICO CON ACIDO SULFIDRICO



III.2. Estudio comparativo del S_3As_2 obtenido con tioacetamida de una disolución de As (V), con el de una disolución de As (III).

El estudio se realiza utilizando las siguientes técnicas instrumentales:

- . Termogravimetría
- . Espectroscopía de Infrarrojo
- . Difracción de Rayos X

Así, el precipitado de S_3As_2 procedente de una disolución de As (V), previamente reducido con ácido sulfuroso, fué examinado por estas técnicas, comparándolo al mismo tiempo con el obtenido de una disolución de As (III).

Termogravimetría.

El termograma (Fig. Nº 18), correspondiente al S_3As_2 obtenido del As (V), previamente reducido, muestra idénticas características que el del As (III) Fig. nº 9. Primeramente se aprecia una caída brusca desde su comienzo hasta 160°C, en donde aparece un tramo horizontal que se dibuja hasta 220°C y, luego, un ligero declive hasta el final del experimento.

Microscopía de Infrarrojo.

Con respecto al examen por Microscopía de Infrarrojo, se puede observar, por la Fig. Nº 19, que las dos gráficas (I y II) correspondientes al S_3As_2 obtenido a

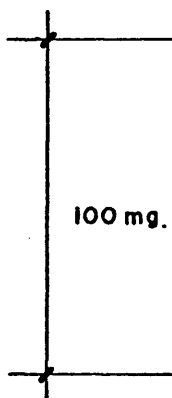
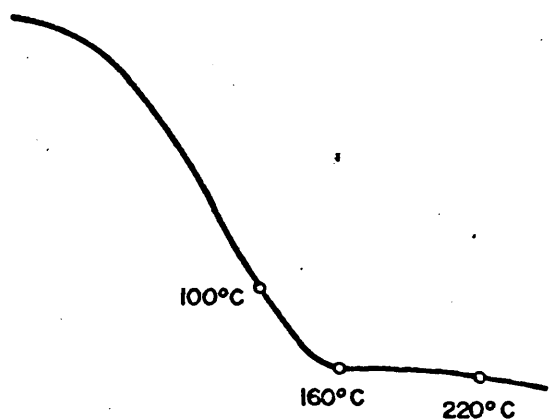
partir del As (V), previamente reducido, y el As (III), respectivamente, son idénticas; no se aprecia en ninguna de ellas los mínimos característicos de las bandas de sulfatos, sulfitos y carbonatos, apareciendo únicamente una transmitancia ligeramente creciente en la zona 4000 a 450 cm^{-1} , así como la banda a 320 cm^{-1} característica de sulfuros.

Difracción de Rayos X.

Finalmente, por difracción de Rayos X se observa que el difractograma correspondiente al S_3As_2 obtenido de As (V), previamente reducido, Fig. Nº 20, es muy semejante al obtenido de As (III) (Figs. núms. 14, 15 y 16), sin apreciarse en él especies cristalinas ni tampoco la presencia de azufre como en el caso del sulfhídrico.

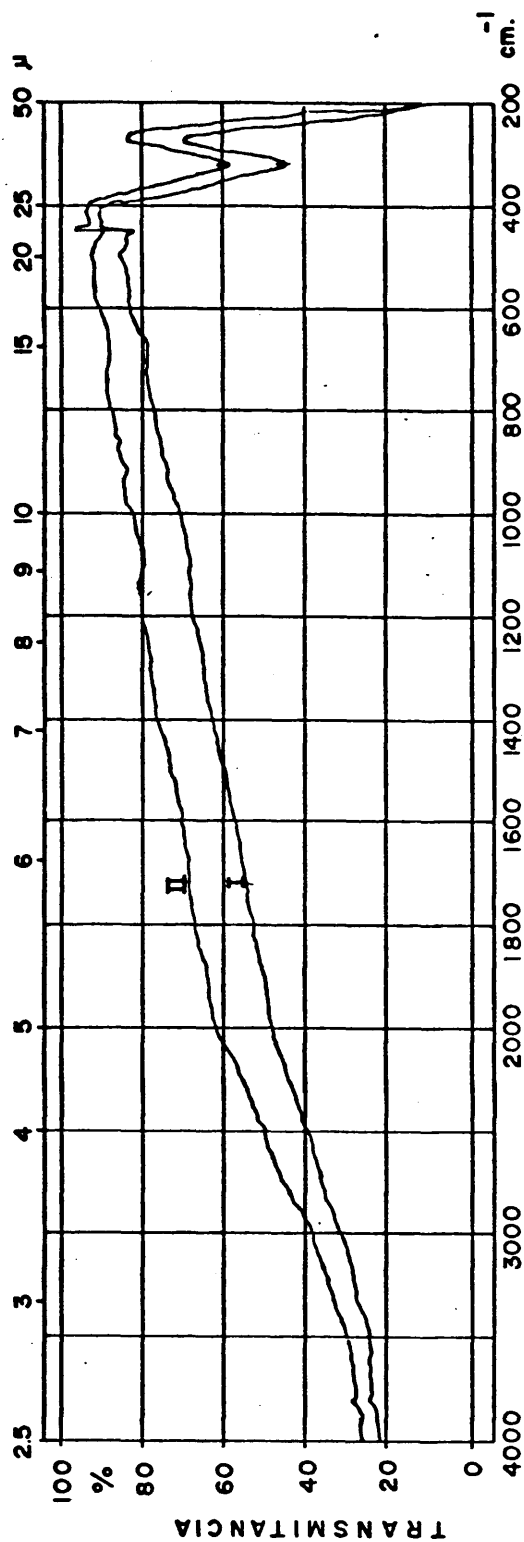
S_3As_2 OBTENIDO CON TIOACETAMIDA A PARTIR DEL
As (V) PREVIAMENTE REDUCIDO.

PESO MUESTRA = 330,33 mg.

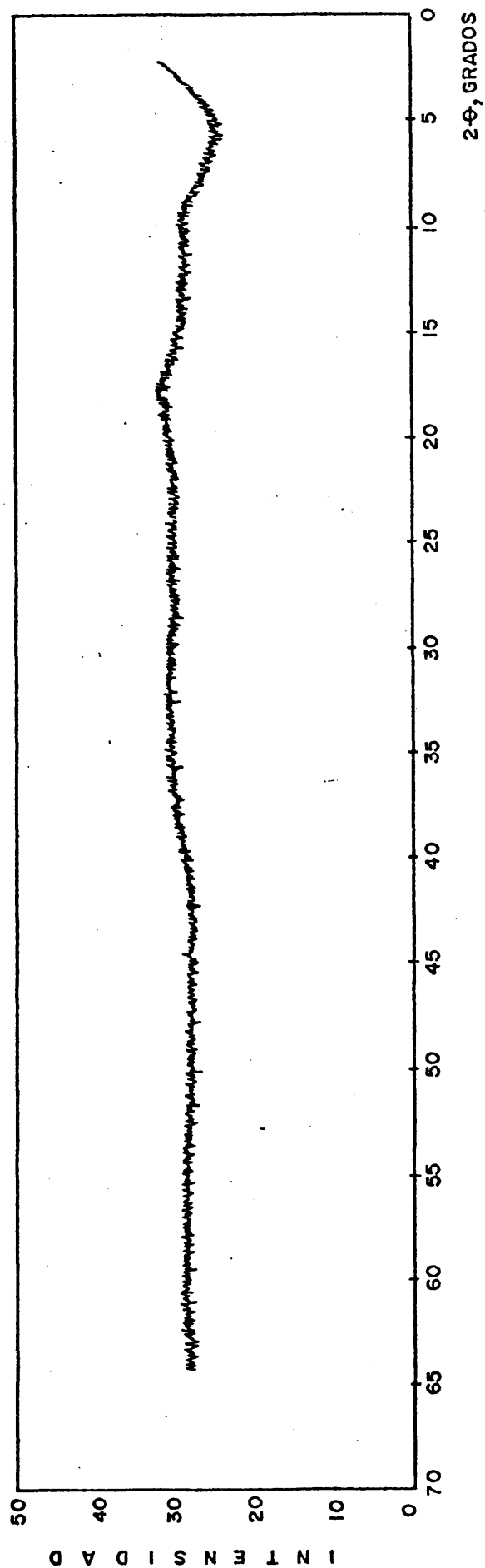


I.- S₃As₂ OBTENIDO CON TIOACETAMIDA A PARTIR DEL As(V) PREVIAMENTE REDUCIDO.

II.- S₃As₂ OBTENIDO CON TIOACETAMIDA A PARTIR DEL As(III).



S₃As₂ OBTENIDO CON TIOACETAMIDA A PARTIR DEL
As (V) PREVIAMENTE REDUCIDO.



III.3. Métodos para la separación y determinación del Arsénico. Estudio estadístico.

III.3.1. Medio ácido clorhídrico.

Una vez estudiados los tiempos mínimos para la precipitación del arsénico como sulfuro con tioacetamida, considerando las diferentes concentraciones de ácido y distintas cantidades de arsénico en el intervalo 2.9 a 57.6 mg, se eligen como condiciones de trabajo las siguientes:

Cantidad de arsénico: Variable en el intervalo 2.9 a 57.6 mg.

Acidez en clorhídrico: 1N

Volumen final: 50 ml

Cantidad de tioacetamida: Un exceso doble de la cantidad teórica para precipitar el arsénico en forma de S_3As_2 .

Temperatura: Calentamiento en baño de agua hirviendo durante 10 minutos (3 min. más del mínimo correspondiente).

El precipitado se filtra por placa filtrante de vidrio pyrex-4, previamente seca a 200°C y tarada a peso constante. Se lava con agua destilada y se mantiene en la estufa durante dos horas a 170°C. El producto se pesa como S_3As_2 hasta peso constante.

Estudio estadístico

Bajo las condiciones de trabajo anteriormente seleccionadas, se llevan a cabo una serie de experimentos cuyos resultados se presentan en las tablas XXI, XXII, XXIII y XXIV.

En todas estas tablas se observa una desviación típica inferior a 0.3, que justifica la validez del método dentro del mencionado intervalo de arsénico estudiado.

TABLA XXI

Estudio estadístico

Arsénico presente en todos los casos 2.9 mg

Medio ácido 1N en CIH

Arsénico encontrado mg	Diferencias	
	mg	%
2.9	- 0.0	0
3.0	+ 0.1	+ 3
3.1	+ 0.2	+ 7
3.1	+ 0.2	+ 7
2.8	- 0.1	- 3
2.7	- 0.2	- 7
2.8	- 0.1	- 3
2.8	- 0.1	- 3
2.9	0.0	0
3.0	+ 0.1	+ 3

$$\sigma = 0.1$$

$$\% \sigma = 3$$

$$\text{Error medio} = 4\%$$

TABLA XXII

Estudio estadístico

Arsénico presente en todos los casos: 11.5 mg

Medio ácido 1N en CIH

Arsénico encontrado mg	Diferencias	
	mg	%
11.6	+ 0.1	+ 1
11.4	- 0.1	- 1
11.4	- 0.1	- 1
11.7	+ 0.2	+ 2
11.3	- 0.2	- 2
11.3	- 0.2	- 2
11.7	+ 0.2	+ 2
11.3	- 0.2	- 2
11.4	- 0.1	- 1
11.7	+ 0.2	+ 2

$$\sigma = 0.2$$

Error medio = 2%

$$\% \sigma = 2$$

TABLA XXIII

Estudio estadístico

Arsénico presente en todos los casos: 28.8 mg.

Medio ácido: 1N en ClH

Arsénico encontrado mg	Diferencias	
	mg	%
29.0	+ 0.2	+ 0.7
28.9	+ 0.1	+ 0.3
28.6	- 0.2	- 0.7
28.7	- 0.1	- 0.3
28.7	- 0.1	- 0.3
28.6	- 0.2	- 0.7
29.0	+ 0.2	+ 0.7
28.9	+ 0.1	+ 0.3
28.6	- 0.2	- 0.7
29.0	+ 0.2	+ 0.7

$$\sigma = 0.2$$

$$\% \sigma = 0.7$$

$$\text{Error medio} = 0.5\%$$

TABLA XXIV

Estudio estadístico

Arsénico presente en todos los casos: 57.6 mg

Medio ácido 1N en ClH

Arsénico encontrado mg	Diferencias	
	mg	%
57.4	- 0.2	- 0.3
57.7	+ 0.1	+ 0.2
57.8	+ 0.2	+ 0.3
57.6	0.0	0.0
57.8	+ 0.2	+ 0.3
57.5	- 0.1	- 0.2
57.5	- 0.1	- 0.2
57.4	- 0.2	- 0.3
57.8	+ 0.2	+ 0.3
57.6	0.0	0.0

$$\sigma = 0.2$$

$$\% \sigma = 0.3$$

Error medio = 0.2%

III.3.2. Medio ácido sulfúrico.

Las condiciones de trabajo elegidas son:

Cantidad de arsénico: Variable en el intervalo 2.9 a 57.6 mg

Acidez en sulfúrico: 1N

Volumen final: 50 ml

Cantidad de tioacetamida: Un exceso doble de la cantidad teórica para precipitar el arsénico en forma de S_3As_2

Temperatura: Calentamiento en baño de agua hirviendo durante 10 minutos (4 min. 30 s. más del mínimo correspondiente).

El precipitado, una vez filtrado por placas filtrantes de vidrio pyrex-4, previamente secas a 200°C y taradas a peso constante, se lava con agua destilada y se mantiene en la estufa durante dos horas a 170°C. El producto se pesa como S_3As_2 hasta peso constante.

Estudio estadístico

Las tablas XXV, XXVI, XXVII y XXVIII muestran los resultados obtenidos, bajo las condiciones anteriormente señaladas, que nos permite comprobar la validez del método dentro del intervalo de arsénico prefijado. En todos los casos se observa que las desviaciones típicas son inferiores a 0.3.

TABLA XXV

Estudio estadístico

Arsénico presente en todos los casos: 2.9 mg

Medio ácido: 1N en SO_4H_2

Arsénico encontrado mg	Diferencias	
	mg	%
2.9	0.0	0
3.1	+ 0.2	+ 7
2.7	- 0.2	- 7
2.8	- 0.1	- 3
3.1	+ 0.2	+ 7
2.8	- 0.1	- 3
3.1	+ 0.2	+ 7
2.9	0.0	0
2.7	- 0.2	- 7
3.0	+ 0.1	+ 3

$$\sigma = 0.2$$

Error medio = 4%

$$\% \sigma = 6$$

TABLA XXVI

Estudio estadístico

Arsénico presente en todos los casos: 11.5 mg

Medio ácido: 1N en SO_4H_2

Arsénico encontrado mg	Diferencias	
	mg	%
11.6	+ 0.1	+ 1
11.7	+ 0.2	+ 2
11.3	- 0.2	- 2
11.3	- 0.2	- 2
11.5	0.0	0
11.6	+ 0.1	+ 1
11.4	- 0.1	- 1
11.7	+ 0.2	+ 2
11.3	- 0.2	- 2
11.4	- 0.1	- 1

$$\sigma = 0.2$$

$$\% \sigma = 2$$

Error medio = 1 %

TABLA XXVII

Estudio estadístico

Arsénico presente en todos los casos: 28.8 mg

Medio ácido: 1N en SO_4H_2

Arsénico encontrado mg	Diferencias	
	mg	%
29.0	+ 0.2	+ 0.7
29.0	+ 0.2	+ 0.7
28.7	- 0.1	- 0.3
28.8	0.0	0.0
28.7	- 0.1	- 0.3
28.6	- 0.2	- 0.7
28.9	+ 0.1	+ 0.3
29.0	+ 0.2	+ 0.7
28.7	- 0.1	- 0.3
28.6	- 0.2	- 0.7

$$\sigma = 0.2$$

$$\% \sigma = 0.6$$

Error medio = 0.5%

TABLA XXVIII

Estudio estadístico

Arsénico presente en todos los casos: 57.6 mg

Medio ácido: 1N en SO_4H_2

Arsénico encontrado mg	Diferencias	
	mg	%
57.4	- 0.2	- 0.3
57.5	- 0.1	- 0.2
57.6	0.0	0.0
57.8	+ 0.2	+ 0.3
57.7	+ 0.1	+ 0.2
57.8	+ 0.2	+ 0.3
57.7	+ 0.1	+ 0.2
57.5	- 0.1	- 0.2
57.8	+ 0.2	+ 0.3
57.4	- 0.2	- 0.3

$$\sigma = 0.2$$

$$\% \sigma = 0.3$$

Error medio = 0.2%

III.3.3. Medio ácido perclórico.

Se han elegido como condiciones de trabajo las siguientes:

Cantidad de arsénico: Variable en el intervalo 2.9 a 57.6 mg

Acidez en perclórico: 1N

Volumen final: 50 ml

Cantidad de tioacetamida: Un exceso doble de la cantidad teórica para precipitar el arsénico en forma de S_3As_2

Temperatura: Calentamiento en baño de agua hirviendo durante 10 minutos (8 min. más del mínimo correspondiente).

Para la filtración se emplean placas pyrex-4 de vidrio previamente calentadas a 200°C y taradas a peso constante.

El precipitado se lava con agua destilada y se mantiene durante dos horas en una estufa a 170°C. El producto se pesa como S_3As_2 hasta peso constante.

Estudio estadístico.

Se elige la concentración 1N en ácido, como en los casos anteriores del clorhídrico y sulfúrico, así como la concentración del arsénico en el intervalo 2.9 a 57.6 mg.

Los resultados obtenidos en estos experimentos se presentan en las tablas XXIX a XXXII, ambas inclusive, indicando la validez del método para el mencionado intervalo de 2.9 a 57.6 mg de arsénico.

Las desviaciones típicas son en todos los casos inferiores a 0.3.

TABLA XXIX

Estudio estadístico

Arsénico presente en todos los casos: 2.9 mg

Medio ácido: 1N en ClO_4H

Arsénico encontrado mg	Diferencias	
	mg	%
2.8	- 0.1	- 3
3.0	+ 0.1	+ 3
3.1	+ 0.2	+ 7
2.7	- 0.2	- 7
2.9	0.0	0
3.0	+ 0.1	+ 3
3.0	+ 0.1	+ 3
3.0	+ 0.1	+ 3
2.7	- 0.2	- 7
2.8	- 0.1	- 3

$$\sigma = 0.2$$

Error medio = 4%

$$\% \sigma = 6$$

TABLA XXX

Estudio estadístico

Arsénico presente en todos los casos: 11.5 mg

Medio ácido: 1N en ClO_4H

Arsénico encontrado mg	Diferencias	
	mg	%
11.6	+ 0.1	+ 1
11.3	- 0.2	- 2
11.7	+ 0.2	+ 2
11.7	+ 0.2	+ 2
11.4	- 0.1	- 1
11.3	- 0.2	- 2
11.7	+ 0.2	+ 2
11.6	+ 0.1	+ 1
11.3	- 0.2	- 2
11.6	+ 0.1	+ 1

$$\sigma = 0.2$$

$$\% \sigma = 2$$

Error medio = 2%

TABLA XXXI

Estudio estadístico

Arsénico presente en todos los casos: 28.8 mg

Medio ácido: 1N en ClO_4H

Arsénico encontrado mg	Diferencias	
	mg	%
29.0	+ 0.1	+ 0.3
28.6	- 0.2	- 0.7
28.6	- 0.2	- 0.7
28.8	0.0	0.0
29.0	+ 0.2	+ 0.7
28.9	+ 0.1	+ 0.3
28.6	- 0.2	- 0.7
28.9	+ 0.1	+ 0.3
28.8	0.0	0.0
28.6	- 0.2	- 0.7

$$\sigma = 0.2$$

Error medio = 0.4%

$$\% \sigma = 0.6$$

TABLA XXXII

Estudio estadístico

Arsénico presente en todos los casos: 57.6 mg

Medio ácido: 1N en ClO_4H

Arsénico encontrado mg	Diferencias	
	mg	%
57.4	- 0.2	- 0.3
57.6	0.0	0.0
57.4	- 0.2	- 0.3
57.7	+ 0.1	+ 0.2
57.7	+ 0.1	+ 0.2
57.4	- 0.2	- 0.3
57.8	+ 0.2	+ 0.3
57.4	- 0.2	- 0.3
57.5	- 0.1	- 0.2
57.5	- 0.1	- 0.2

$$\sigma = 0.2$$

$$\% \sigma = 0.3$$

Error medio = 0.2%

IV— LA PRECIPITACION DEL ANTIMONIO CON LA TIOACETAMIDA.

El estudio de la precipitación del antimonio con la tioacetamida se realiza de un modo muy similar al anterior del arsénico, considerando para la hidrólisis de dicho reactivo los mismos medios ácidos clorhídrico, sulfúrico y perclórico, ya que se pretende, seguidamente, la precipitación conjunta de ambos cationes como sulfuros.

En la bibliografía aparecen algunos trabajos sobre la precipitación del antimonio con la tioacetamida, pero ninguno da un método directo para la determinación de este elemento en forma de sulfuro. En ellos no se ha tenido en cuenta las condiciones óptimas de acidez y tiempos mínimos de precipitación; además, aconsejan de emplear un exceso muy grande de tioacetamida.

Fijada, pues, la temperatura de reacción a la del punto de ebullición del agua y la concentración de tioacetamida a la de un exceso doble de la cantidad teórica para la precipitación del sulfuro de antimonio, se estudian, como anteriormente, las siguientes variables:

- . Concentración de ácido
- . Concentración de antimonio
- . Tiempo de reacción

Reactivos.

Disolución patrón de antimonio. Se disuelve 1.00000 g de Sb_2O_3 (Merck) en unos 50 ml de ClH_6N y se diluye con ClH_1N hasta 250 cc. Un ml de solución contiene 3.37 mg

de antimonio. La solución patrón de antimonio se valora frente a bromato potásico utilizando naranja de metilo como indicador.

Disolución de tioacetamida. Se prepara una solución acuosa al 1% de tioacetamida (Merck) y se filtra si aparecen partículas insolubles. Un ml de esta solución corresponde teóricamente con 21.6 mg de antimonio.

Acido clorhídrico (Merck) de $d = 1.19$ y 37%

Acido sulfúrico (Merck) de $d = 1.84$ y 95%-97%

Acido perclórico (Merck) de $d = 1.53$ y 60%

Hidróxido amónico (Merck) de $d = 0.91$ y 25%

Disolución patrón de bromato potásico 0.02N. Se prepara pesando directamente 0.5567 g de bromato potásico (Merck), disolviéndolo en agua destilada y enrasando a un litro. El bromato potásico fué previamente desecado en estufa a 150°C . Un ml de esta disolución equivale a 1.2 mg de antimonio.

Indicador: Anaranjado de metilo al 0.1% en solución alcohólica.

Disolución standard de antimonio para análisis espectrofotométrico. Se prepara una disolución a partir de Sb_2O_3 (Merck) en la que cada ml contiene 0.01 mg de antimonio.

Disolución de ioduro potásico-ácido ascórbico. Se prepara una disolución de 6-8% en ioduro potásico, disolviendo 70 g de IK (Merck) y 5 g de ácido ascórbico (Merck)

en agua destilada y enrasando a un volumen de 500 ml.

Modo de Operar.

Se transfieren partes alícuotas de la disolución patrón de antimonio a matraces erlenmeyer de 100 ml de capacidad. Se añade, de modo sucesivo, el ácido, el agua necesaria para el volumen total fijado y tioacetamida. Se tapan los matraces y se introducen en un baño de agua hirviendo, sujetos a unos soportes y con la debida protección.

Después de un tiempo razonable para la hidrólisis de la tioacetamida se sacan los matraces del baño. El precipitado de sulfuro de antimonio obtenido con la tioacetamida está tan evolucionado que se deposita rápidamente y se puede filtrar sin necesidad de dejarlo reposar. Para la filtración se emplean placas de vidrio Pyrex-4, filtrantes, previamente calentadas a 200°C hasta alcanzar peso constante. El precipitado, una vez lavado con agua destilada, se mantiene en estufa a 180°C hasta peso constante. El producto se pesa como S_3Sb_2 .

IV.1. Estudio de la Precipitación del Sulfuro de Antimonio con la Tioacetamida en medio Acido Clorhídrico.

IV.1.1. Experimentos Preliminares.

Se realizan experimentos preliminares con disoluciones de antimonio a diferentes concentraciones, haciendo el medio 1 N en ClH y fijando, en principio, el tiempo de 20 minutos de calentamiento en el baño de agua hirviendo. Los resultados obtenidos (tabla XXXIII) muestran que el tiempo de calentamiento es suficiente para la precipitación cuantitativa del Sb, dentro del intervalo estudiado, 3.37-67.44 mg de Sb.

La cuantitatividad de esta precipitación se comprueba por dos procedimientos distintos: Valorando el Sb por volumetría una vez disuelto su sulfuro, y de terminando por Espectrofotometría el Sb que hubiese pasado en el líquido filtrado del sulfuro.

A) Valoración Volumétrica.

El precipitado de sulfuro de antimonio obtenido con la tioacetamida se disuelve con ácido clorhídrico concentrado y, seguidamente, se hace el medio 3.8 N en este ácido para su valoración con bromato potásico, utilizando anaranjado de metilo como indicador (83). Los resultados obtenidos se presentan en la tabla XXXIV, que concuerdan con los de la tabla XXXIII.

B) Determinación Espectrofotométrica.

La solución de filtrado, se trata con ácido nítrico concentrado para destruir la materia orgánica, eliminando el exceso de ácido nítrico con sulfúrico concentrado. Se neutraliza con hidróxido sódico utilizando fenolftaleína como indicador. Se añade a continuación solución de yoduro potásico-ácido ascórbico y ácido sulfúrico (1:9) haciendo el medio 2.2-3.6N en este ácido. La solución se lleva a volumen de 50 ml y las medidas espectrofotométricas se realizan a una longitud de onda de 330 m μ (84). Las tablas XXXV y XXXVI corresponden a esta determinación, cuya precisión concuerda con los valores que se presentan en la tabla XXXIII.

Seguidamente se amplían los experimentos preliminares utilizando una concentración de ácido variable entre 0.1 a 4N en ClH y manteniendo el mismo tiempo de reacción de 20 minutos en el baño de agua hirviendo. La tabla XXXVII presenta los resultados obtenidos, donde se observa que todos son cuantitativos en el tiempo prefijado de 20 minutos. En ella no figuran los límites del intervalo de acidez estudiados debido a las anomalías observadas; en el límite inferior, de 0.1N, el precipitado se adhiere demasiado a las paredes del recipiente dificultando su filtración, y a 4N no se forma precipitado alguno ni en el tiempo fijado de 20 minutos ni tampoco a 60 minutos.

De estos estudios se deduce, pues, el intervalo de acidez óptima para esta precipitación, de 0.5 a 3.5N en ClH, el cual será mantenido en los siguientes estudios cuantitativos.

TABLA XXXIII

Precipitación del sulfuro de antimonio en medio CIH1N, con un exceso doble de tioacetamida y 20 minutos de calentamiento.

Antimonio presente mg	Antimonio encontrado mg		Diferencias mg	
3.37	3.23	3.49	- 0.14	+ 0.12
8.43	8.52	8.29	+ 0.09	- 0.14
16.86	16.99	16.95	+ 0.13	+ 0.09
33.72	33.70	33.58	- 0.02	- 0.14
67.44	67.29	67.66	- 0.15	+ 0.22

TABLA XXXIV

Precipitación del sulfuro de antimonio en medio ClH1N con un exceso doble de tioacetamida y 20 minutos de calentamiento.

Valoración volumétrica.

Antimonio presente mg	Antimonio encontrado mg	Diferencias mg
3.37	3.31	- 0.06
	3.59	+ 0.22
	3.60	+ 0.23
8.43	8.67	+ 0.24
	8.21	- 0.22
	8.35	- 0.08
16.86	16.68	- 0.18
	17.05	+ 0.19
	16.70	- 0.16
33.72	33.54	- 0.18
	33.89	+ 0.17
	33.85	+ 0.13
67.44	67.30	- 0.14
	67.64	+ 0.20
	67.49	+ 0.05

TABLA XXXV

Datos para la curva de calibrado del Antimonio

Valoración espectrofotométrica a 330 m μ

Antimonio presente		Absorbancia
mg/50 ml	ppm	

0.01	0.2	0.045
------	-----	-------

0.03	0.6	0.140
------	-----	-------

0.05	1.0	0.230
------	-----	-------

0.08	1.6	0.350
------	-----	-------

0.1	2.0	0.435
-----	-----	-------

SORBANCIA

CURVA DE CALIBRADO PARA EL ANTIMONIO

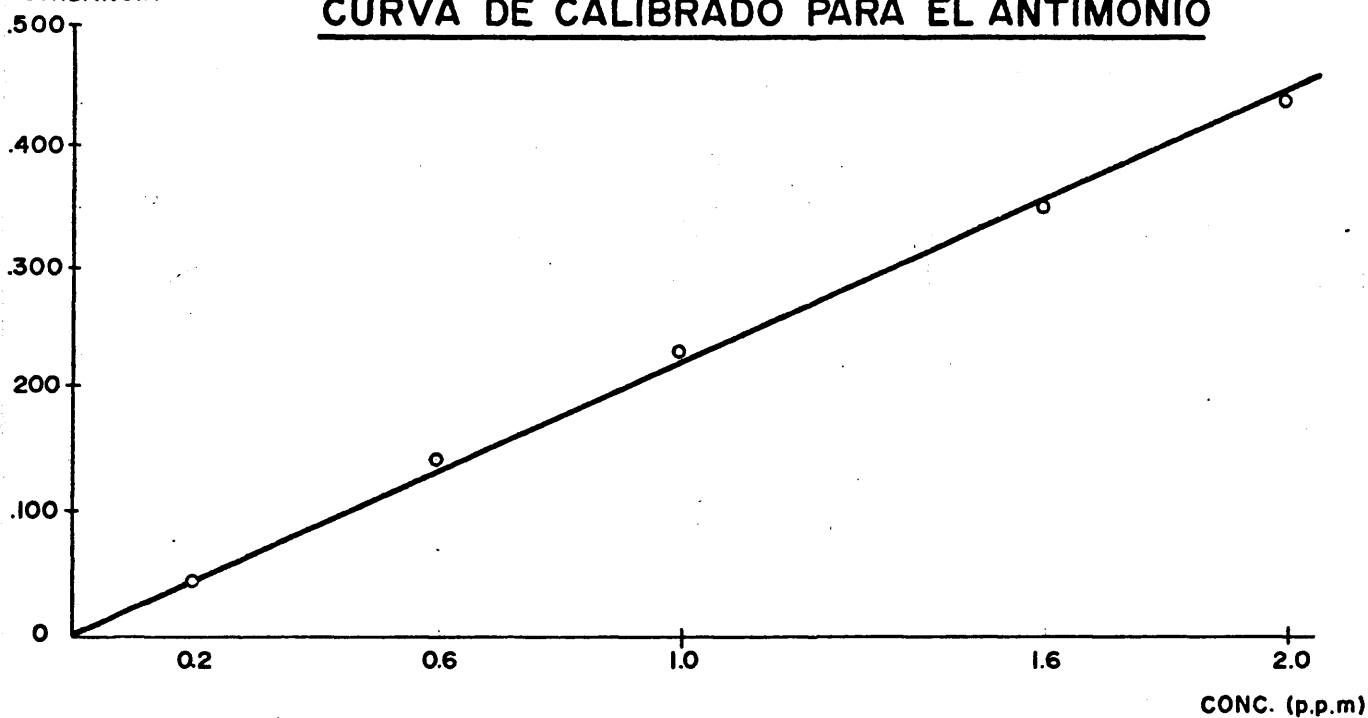


TABLA XXXVI

Contenido de Sb en el líquido filtrado del S_3Sb_2 obtenido con TAA.

Valoración espectrofotométrica a 330 mμ

Sb presente en la sol. problema mg	Absorbancia líquido filtrado del S_3Sb_2 50 ml	Sb encontrado en líquido filtrado	
		ppm	Total en los 50 ml mg
3.37	0.000	0.0	0.00
	0.140	0.6	0.03
	0.000	0.0	0.00
8.43	0.070	0.3	0.02
	0.115	0.5	0.03
	0.060	0.2	0.01
16.86	0.000	0.0	0.00
	0.140	0.6	0.03
	0.000	0.0	0.00
33.72	0.050	0.2	0.01
	0.090	0.4	0.02
	0.000	0.0	0.00
67.44	0.030	0.1	0.01
	0.075	0.3	0.02
	0.050	0.2	0.01

TABLA XXXVII

Precipitación del sulfuro de antimonio, a distintas concentraciones en CIH,
con un exceso doble de tioacetamida y 20 minutos de calentamiento.

Conc. CIH N	Sb presente mg	Sb encontrado mg	Diferencias mg
0.5	8.43	8.65	+ 0.22
	16.86	16.68	- 0.17
	33.72	33.47	- 0.25
	67.44	67.54	+ 0.10
1.5	8.43	8.22	- 0.21
	16.86	16.71	- 0.15
	33.72	33.91	+ 0.19
	67.44	67.56	+ 0.12
2	8.43	8.54	+ 0.11
	16.86	16.65	- 0.21
	33.72	33.57	- 0.15
	67.44	67.68	+ 0.24
3	8.43	8.49	+ 0.06
	16.86	16.72	- 0.14
	33.72	33.83	+ 0.11
	67.44	67.58	+ 0.14
3.5	8.43	8.28	- 0.15
	16.86	16.89	+ 0.03
	33.72	33.85	+ 0.13
	67.44	67.58	+ 0.14

IV.1.2. Estudios Cuantitativos. Resultados y Discusión.

Con el fin de conocer el tiempo mínimo para la precipitación cuantitativa del Sb, se realizan experimentos bajo las condiciones anteriormente establecidas, pero disminuyendo el tiempo de reacción a 15 minutos. En los resultados obtenidos (tabla XXXVIII), se observa que todos son cuantitativos, por lo que se continúa este estudio sólo con 10 minutos de calentamiento (tabla XXXIX). Los resultados encontrados, ahora, muestran que también son todos cuantitativos excepto para la concentración 3.5N. Considerando, pues, este límite, se estudió su tiempo mínimo necesario, que, según se muestra en la tabla XL es de 12 minutos. Figuran asimismo en esta tabla los mínimos correspondientes a todas las concentraciones estudiadas dentro del intervalo 0.5-3.5N, incluyendo las de 3.1 y 3.2N.

Es interesante subrayar las dos características más notables observadas en este estudio, cuales son, la distinta velocidad de precipitación del S_3Sb_2 en función de la acidez y también la variada coloración que toma este precipitado según la acidez y la temperatura de secado.

Referente a la velocidad de precipitación, se encuentra proporcionalidad inversa entre tiempos y acideces en el intervalo 0.5N-3N y directa en el intervalo 3N-3.5N. Además, dentro del primer intervalo, existen otros tres que se rigen por distinto factor de proporcionalidad. En la gráfica correspondiente (Fig. nº 21), aparecen todos estos intervalos perfectamente diferenciados (tramos rectos con distintas pendientes).

Respecto a la coloración de los precipitados, se aprecia un color rojo fuerte a una concentración 0.5N en ClH, que varía de intensidad y tonalidad

hasta hacerse lila, según aumenta la concentración de ácido hasta 3.5N. Este cambio de coloración se hace todavía más notable si se tiene en cuenta la temperatura de secado, pues también puede variar al variar ésta. Así, entre 105°C y 110°C, todos los precipitados obtenidos a distintas acideces mantienen su coloración primitiva, de rojo más o menos fuerte a lila, siendo ésta, por tanto, dependiente sólo de la acidez del medio. A 180°C la coloración es negra para todos los casos de acidez estudiados y, a 170°C, la coloración del precipitado o se mantiene o cambia a negra, según la concentración del medio ácido en que ha sido formado el precipitado.

La distinta coloración observada en el S_3Sb_2 , de rojo a negro, se atribuye a un cambio de estructura del precipitado y, según la bibliografía (6, 79, 85, 86) la variedad roja corresponde a la forma amorfa y la negra a la forma cristalina, dependiendo una y otra de la acidez del medio en que ha sido formado el precipitado, pero no señala su dependencia respecto a la temperatura. En nuestro estudio, sin embargo, encontramos que la forma negra depende también de la temperatura, lo que se comprueba más adelante con las técnicas ATD y Difracción de Rayos-X.

Cabe señalar, finalmente, que el tiempo mínimo para la precipitación cuantitativa del S_3Sb_2 es independiente de la cantidad de antimonio presente en la disolución, dentro del intervalo estudiado 3.37-67.44 mg.

TABLA XXXVIII

Precipitación del sulfuro de antimonio, a distintas concentraciones de ClH,
con un exceso doble de tioacetamida y 15 minutos de calentamiento.

Conc. ClH N	Sb presente mg	Sb encontrado mg	Diferencias mg
0.5	8.43	8.54	+ 0.11
	16.86	16.99	+ 0.13
	33.72	33.86	+ 0.14
	67.44	67.23	- 0.21
1	8.43	8.50	+ 0.07
	16.86	16.62	- 0.04
	33.72	33.70	- 0.02
	67.44	67.41	- 0.03
1.5	8.43	8.55	+ 0.12
	16.86	16.68	- 0.18
	33.72	33.61	- 0.11
	67.44	67.25	- 0.19
2	8.43	8.20	- 0.23
	16.86	16.65	- 0.21
	33.72	33.91	+ 0.19
	67.44	67.46	+ 0.02
3	8.43	8.55	+ 0.12
	16.86	16.62	- 0.04
	33.72	33.86	+ 0.14
	67.44	67.25	- 0.19
3.5	8.43	8.22	- 0.21
	16.86	16.65	- 0.21
	33.72	33.83	+ 0.11
	67.44	67.54	+ 0.10

TABLA XXXIX

Precipitación del sulfuro de antimonio a distintas concentraciones de ClH,
con un exceso doble de tioacetamida y 10 minutos de calentamiento.

Conc. ClH	Sb presente	Sb encontrado	Diferencias
N	mg	mg	mg
0.5	8.43	8.59	+ 0.17
	16.86	16.92	+ 0.06
	33.72	33.59	- 0.13
	67.44	67.49	+ 0.05
1	8.43	8.63	+ 0.20
	16.86	16.62	- 0.24
	33.72	33.61	- 0.11
	67.44	67.56	+ 0.12
1.5	8.43	8.21	- 0.22
	16.86	16.73	- 0.13
	33.72	33.50	- 0.22
	67.44	67.42	- 0.02
2	8.43	8.19	- 0.24
	16.86	16.94	+ 0.08
	33.72	33.95	+ 0.23
	67.44	67.41	- 0.01
3	8.43	8.62	+ 0.21
	16.86	16.93	+ 0.07
	33.72	33.81	+ 0.09
	67.44	67.21	- 0.23
3.5	8.43	7.86	- 0.57
	16.86	16.24	- 0.62
	33.72	33.03	- 0.69
	67.44	66.68	- 0.76

TABLA XL

Precipitación del sulfuro de antimonio con TAA en medio CIH

Normalidad CIH	Tiempo mínimo	Sb presente mg	Sb encontrado mg	Diferencias mg
0.5	8	3.37	3.52	+ 0.15
		8.43	8.56	+ 0.13
		16.86	16.62	- 0.14
		33.72	33.50	- 0.22
		67.44	67.21	- 0.23
1	3	3.37	3.31	- 0.06
		8.43	8.43	0.00
		16.86	16.73	- 0.13
		33.72	16.95	+ 0.23
		67.44	67.40	- 0.04
1.5	2	3.37	3.18	- 0.19
		8.43	8.55	+ 0.12
		16.86	16.89	+ 0.03
		33.72	33.63	- 0.09
		67.44	67.48	+ 0.04
2	1	3.37	3.56	+ 0.19
		8.43	8.57	+ 0.14
		16.86	16.86	0.00
		33.72	33.61	- 0.11
		67.44	67.56	+ 0.12
3	1	3.37	3.14	- 0.23
		8.43	8.29	- 0.14
		16.86	16.63	- 0.23
		33.72	33.79	+ 0.07
		67.44	67.42	- 0.02
3.5	12	3.37	3.15	- 0.22
		8.43	8.52	+ 0.09
		16.86	16.89	+ 0.03
		33.72	33.53	- 0.19
		67.44	67.44	0.00
3.1	4	3.37	3.39	+ 0.02
		8.43	8.60	+ 0.17
		16.86	16.78	- 0.08
		33.72	33.79	+ 0.07
		67.44	67.28	- 0.16
3.2	7	3.37	3.34	- 0.03
		8.43	8.49	+ 0.06
		16.86	16.61	- 0.25
		33.72	33.59	- 0.13
		67.44	67.60	+ 0.16

IV.1.3. Representación Gráfica.

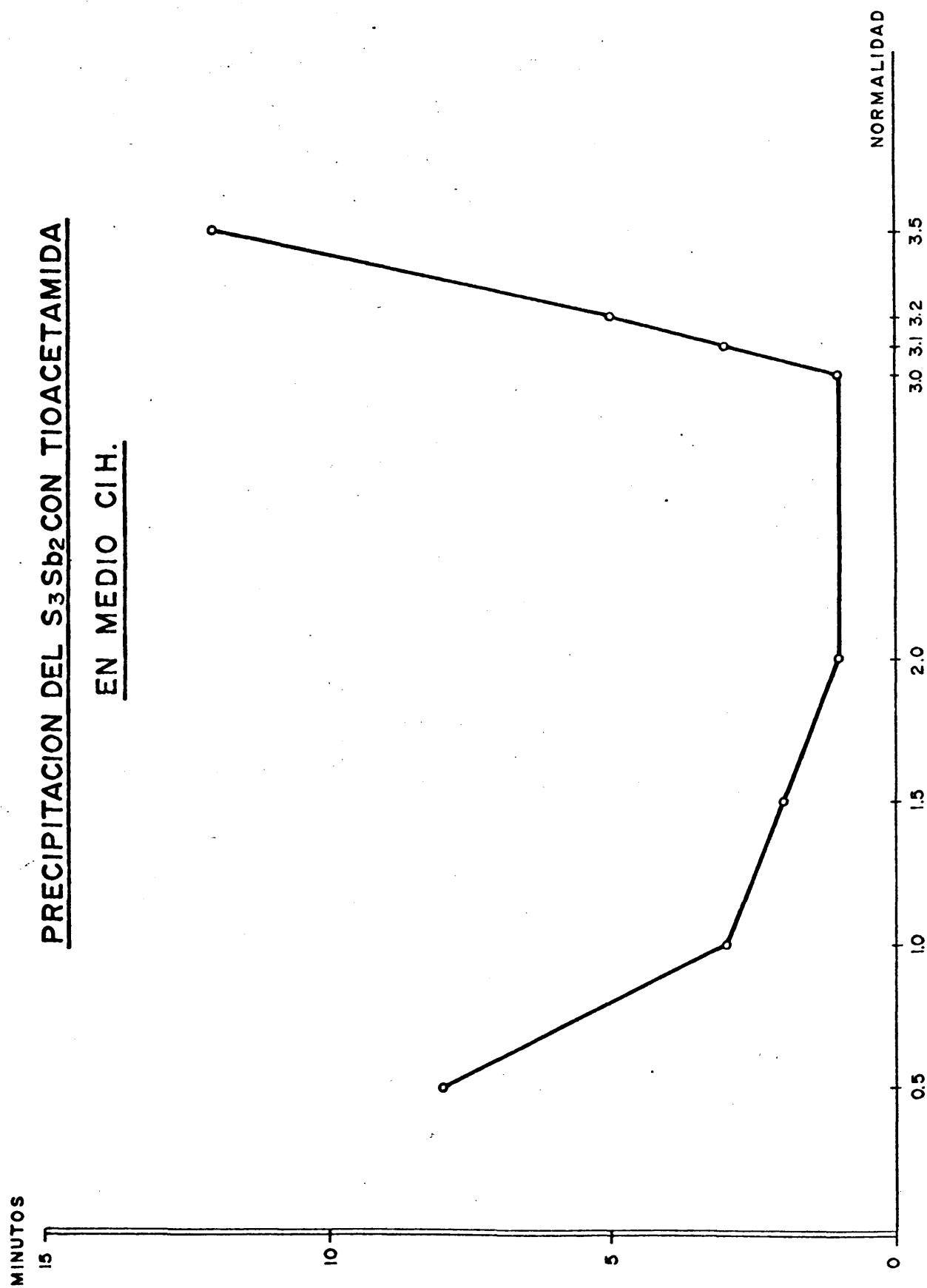
En la gráfica nº 21 se representa el tiempo de calentamiento en función de la acidez, considerando los resultados cuantitativos correspondientes al estudio del tiempo mínimo que figuran en la tabla XL.

En ella se observa que al aumentar la concentración de ácido a partir de 0.5N, el tiempo mínimo disminuye proporcionalmente hasta la concentración 1N (tramo recto), donde comienza otra zona de acidez hasta 2N, en que el tiempo mínimo disminuye también al aumentar ésta, pero con distinto factor de proporcionalidad (tramo recto y de distinta pendiente respecto al anterior). A partir de 2N hasta 3N, el tiempo mínimo se mantiene constante (tramo recto y paralelo al eje de abscisas), aumentando seguidamente, también proporcionalmente, al aumentar la acidez hasta 3.5N (como muestra la pendiente de su tramo recto representativo, en el cual figuran los puntos correspondientes a 3.1N y 3.2N, según los datos de la tabla XL).

Es posible explicar la rama ascendente observada en este estudio recordando las investigaciones de Rosenthal y Taylor (58). Estos autores encontraron que la velocidad de hidrólisis de la tioacetamida alcanza un máximo a 4.5F en ClH, decreciendo a mayor o menor concentración en este ácido. Así, cabe pensar que la velocidad de precipitación del S_3Sb_2 , según nuestro estudio, sigue prácticamente la velocidad de hidrólisis, pues la desviación que se observa en el máximo que hemos encontrado (a 3 N en ClH) respecto al de la hidrólisis de la tioacetamida (4.5F), puede ser debido, sin duda, a la influencia que dicha precipitación ejerza sobre la hidrólisis de este reactivo (37) y, al mismo tiempo, por el aumento de la concentración de ácido que, como es sabido, dificulta la reacción de hidrólisis.

PRECIPITACION DEL S_3Sb_2 CON TIOACETAMIDA

EN MEDIO CIH.



IV.2. Estudio de la Precipitación del Sulfuro de Antimonio con la Tioacetamida en medio Acido Sulfúrico.

IV.2.1. Estudios Preliminares.

Después de estudiar la precipitación del sulfuro de antimonio en soluciones homogéneas con la tioacetamida en medio clorhídrico se continúa con el estudio de esta precipitación utilizando el medio sulfúrico, por ser otro de los ácidos más empleados en la precipitación de sulfuros metálicos.

Se realizan los experimentos preliminares comenzando con un medio 1N en SO_4H_2 . El tiempo de calentamiento se fija, en principio, a 15 minutos en el baño de agua hirviendo, encontrando que todos los resultados son cuantitativos (tabla XLI).

Se sigue, luego, con estos experimentos preliminares de la precipitación del S_3Sb_2 , variando la acidez de 0.1 a 4N en SO_4H_2 . La tabla XLII muestra los resultados obtenidos con cantidades de antimonio comprendidas en el intervalo 8.43-67.44 mg, de donde se deduce que todos son cuantitativos con 15 minutos de calentamiento; excepto los del medio 0.1N (que no figuran en la tabla) por ser muy deficiente la precipitación a esta concentración, debido a que los precipitados son pulverulentos y se adhieren a las paredes de los recipientes, por lo que se hace difícil su filtración.

TABLA XLI

Precipitación del sulfuro de antimonio en medio SO_4H_2 1N, con un exceso doble de tioacetamida y 15 minutos de calentamiento.

Antimonio presente mg	Antimonio encontrado mg		Diferencias mg	
8.43	8.41	8.57	- 0.02	+ 0.14
16.86	16.67	16.98	- 0.19	+ 0.12
33.72	33.56	33.67	- 0.16	- 0.05
67.44	67.56	67.52	+ 0.12	+ 0.08

TABLA XLII

Precipitación del sulfuro de antimonio, a distintas acideces en SO_4H_2 ,
con un exceso doble de TAA y 15 minutos de calentamiento.

Conc. SO_4H_2 N	Sb presente mg	Sb encontrado mg	Diferencias mg
0.5	8.43	8.28	- 0.15
	16.86	16.83	- 0.03
	33.72	33.87	+ 0.15
	67.44	67.42	- 0.02
1.5	8.43	8.65	+ 0.22
	16.86	16.72	- 0.14
	33.72	33.79	+ 0.07
	67.44	67.41	- 0.03
2	8.43	8.21	- 0.22
	16.86	16.77	- 0.19
	33.72	33.76	+ 0.04
	67.44	67.29	- 0.15
3	8.43	8.32	- 0.11
	16.86	16.94	+ 0.08
	33.72	33.76	+ 0.04
	67.44	67.69	+ 0.25
4	8.43	8.59	+ 0.16
	16.86	16.67	- 0.09
	33.72	33.61	- 0.11
	67.44	67.40	- 0.04

IV.2.2. Estudios Cuantitativos. Resultados y Discusión.

Conociendo, por los experimentos preliminares, que el tiempo de 15 minutos es suficiente para la precipitación cuantitativa del S_3Sb_2 en el intervalo de acidez 0.5-4N en SO_4H_2 , interesa estudiar ahora el tiempo mínimo para distintas concentraciones de ácido dentro del mencionado intervalo. Los experimentos se realizan disminuyendo el tiempo de hidrólisis a partir de los 15 minutos ya estudiados, encontrando los valores que se presentan en la tabla XLIII; los cuales, a su vez, han sido comprobados por defecto, al disminuir el tiempo de calentamiento en un minuto. También cabe destacar en este medio la característica peculiar observada en el medio clorhídrico, del cambio de coloración en los precipitados del S_3Sb_2 según la concentración del ácido en el medio, así como con la temperatura de secado. A $180^\circ C$ se observa que los precipitados se transforman todos en la variedad negra y cristalina, independientemente de la concentración de ácido. Mientras que a $170^\circ C$ la transformación en variedad negra depende de la concentración del medio ácido.

IV.2.3. Representación Gráfica.

En la fig. nº 22 se representa gráficamente el tiempo mínimo de calentamiento en función de la concentración del medio ácido, teniendo en cuenta los valores de la tabla XLIII.

De esta representación gráfica se deduce, como en el caso del medio clorhídrico, que a partir de la concentración 0.5N en SO_4H_2 hasta 2N, el tiempo de precipitación disminuye, manteniéndose constante en el intervalo de 2 a 4 N en

este ácido; pero, a diferencia con el medio clorhídrico, no aparece la proporcionalidad directa entre tiempos y acideces, representada, en su gráfica correspondiente, por una rama ascendente.

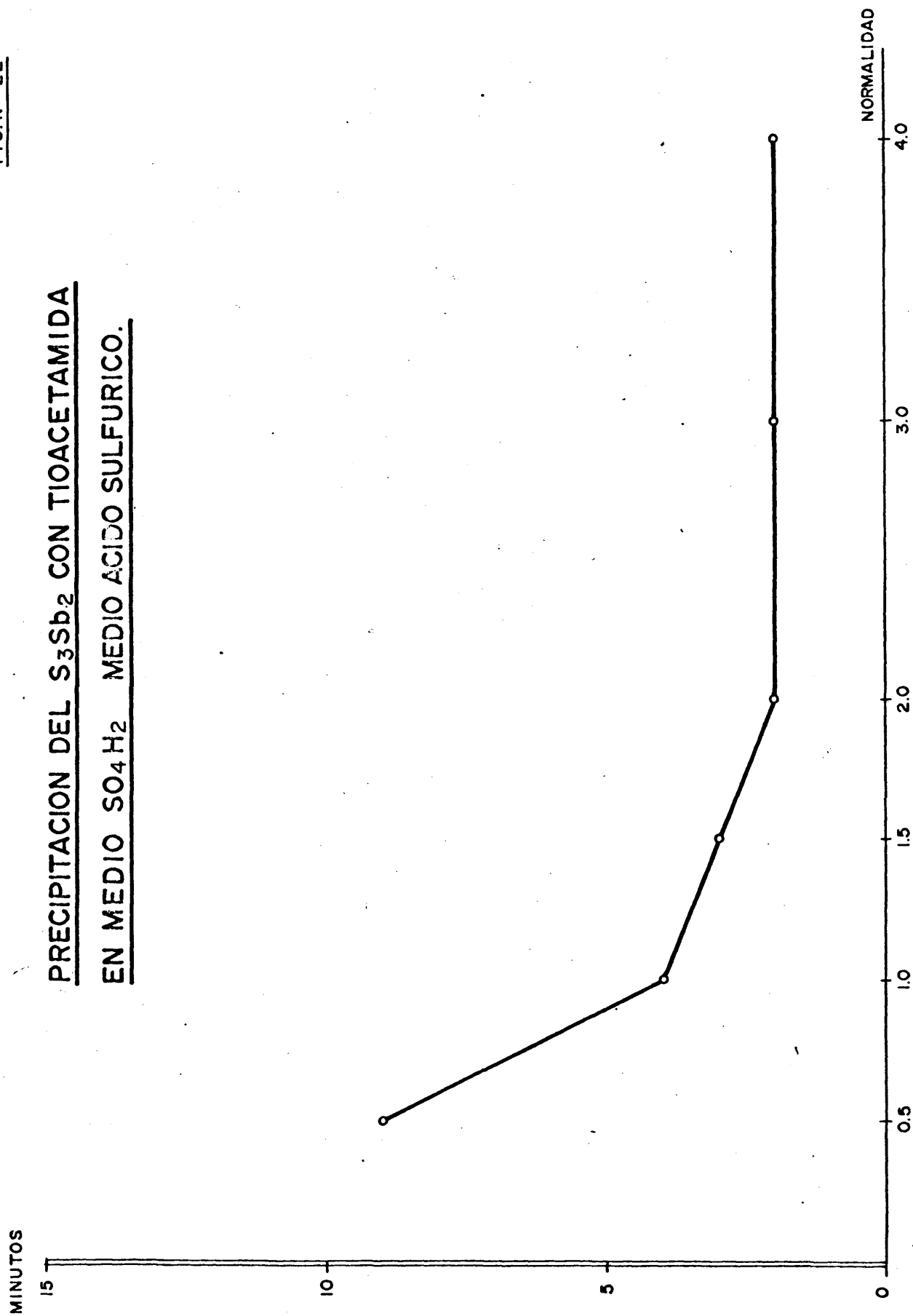
También se observa por los resultados de la tabla XLIII, que el tiempo mínimo para la precipitación cuantitativa del S_3Sb_2 es independiente de la cantidad de antimonio presente en la disolución, dentro del intervalo estudiado 3.37-67.44 mg.

TABLA XLIII

Precipitación del sulfuro de antimonio con TAA en medio SO_4H_2

Normalidad SO_4H_2	Tiempo mín.	Sb presente mg	Sb encontrado mg	Diferencias mg
0.5	9	3.37	3.18	- 0.19
		8.43	8.54	+ 0.11
		16.86	16.99	+ 0.13
		33.72	33.56	- 0.16
		67.44	67.47	+ 0.03
1	4	3.37	3.50	+ 0.13
		8.43	8.46	+ 0.03
		16.86	16.98	+ 0.12
		33.72	33.51	- 0.21
		67.44	67.28	- 0.16
1.5	3	3.37	3.14	- 0.23
		8.43	8.26	- 0.17
		16.86	16.64	- 0.22
		33.72	33.59	- 0.13
		67.44	67.42	- 0.02
2	2	3.37	3.58	+ 0.21
		8.43	8.67	+ 0.24
		16.86	16.99	+ 0.13
		33.72	33.55	- 0.17
		67.44	67.28	- 0.16
3	2	3.37	3.57	+ 0.21
		8.43	8.45	+ 0.02
		16.86	16.89	+ 0.03
		33.72	33.98	+ 0.26
		67.44	67.25	- 0.19
4	2	3.37	3.12	- 0.25
		8.43	8.22	- 0.21
		16.86	16.97	+ 0.12
		33.72	33.60	- 0.12
		67.44	67.41	- 0.03

PRECIPITACION DEL S_3Sb_2 CON TIOACETAMIDA
EN MEDIO SO_4H_2 MEDIO ACIDO SULFURICO.



IV.3. Estudio de la Precipitación del Sulfuro de Antimonio con la Tioacetamida en medio Acido Perclórico.

IV.3.1. Estudios Preliminares.

Una vez estudiados los medios clorhídrico y sulfúrico para la precipitación del S_3Sb_2 con la tioacetamida, es de gran interés el estudio del medio perclórico, no sólo por el objetivo mencionado de conseguir un estudio paralelo al arsénico, sino también por los resultados satisfactorios obtenidos en la precipitación de otros sulfuros (40, 41, 42, 43, 51).

Se comienza con los ensayos preliminares fijando la concentración del medio a 1N en ClO_4H y el tiempo de calentamiento a 15 minutos en el baño de agua hirviendo, tomando como referencia las condiciones óptimas obtenidas en los medios anteriormente estudiados.

Por los resultados obtenidos (tabla XLIV) se deduce que la precipitación es cuantitativa para el intervalo estudiado de 8.43 a 67.44 mg de antimonio.

Se pasa, luego, a realizar determinaciones variando la acidez del medio perclórico de 0.1 a 4N, manteniendo fijo el mismo tiempo de calentamiento. En todas estas determinaciones (tabla XLV) se obtienen resultados cuantitativos, excepto para la concentración 0.5N en este ácido.

TABLA XLIV

Precipitación del sulfuro de antimonio a la acidez $\text{ClO}_4\text{H1N}$, con un exceso doble de tioacetamida y 15 minutos de calentamiento.

Antimonio presente mg	Antimonio encontrado mg		Diferencias mg	
8.43	8.56	8.61	+ 0.13	+ 0.17
16.86	16.73	16.75	- 0.13	+ 0.11
33.72	33.72	33.86	0.00	+ 0.14
67.44	67.46	67.67	+ 0.02	+ 0.23

TABLA XLV

Precipitación del sulfuro de antimonio, a distintas acideces en ClO_4H ,
con un exceso doble de tioacetamida y 15 minutos de calentamiento.

Conc. ClO_4H N	Sb presente mg	Sb encontrado mg	Diferencias mg
0.5	8.43	7.41	- 0.92
	16.86	16.18	- 0.68
	33.72	32.93	- 0.79
	67.44	66.41	- 1.03
1.5	8.43	8.28	- 0.15
	16.86	16.71	- 0.15
	33.72	33.48	- 0.24
	67.44	67.21	- 0.23
2	8.43	8.19	- 0.24
	16.86	16.69	- 0.17
	33.72	33.88	+ 0.16
	67.44	67.59	+ 0.15
3	8.43	8.22	+ 0.21
	16.86	16.95	+ 0.11
	33.72	33.76	+ 0.04
	67.44	67.60	+ 0.16
4	8.43	8.57	+ 0.14
	16.86	17.03	+ 0.27
	33.72	33.92	+ 0.20
	67.44	67.29	- 0.15

IV.3.2. Estudios Cuantitativos. Resultados y Discusión.

Se estudia el tiempo mínimo para la precipitación del S_3Sb_2 , en medio perclórico, aumentando o disminuyendo el tiempo de 15 minutos fijado en los anteriores ensayos preliminares, según se necesite para la precipitación completa de este sulfuro. Así, para el medio 0.5N fué preciso aumentar el tiempo a 20 minutos, mientras que para las concentraciones 1.5N y 4N se ha podido disminuir a 10 minutos y para 2N y 3N se ha encontrado que son suficientes 5 minutos de calentamiento (tabla XLVI).

Lo mismo que en los casos del ClH y SO_4H_2 , aparecen aquí los fenómenos de variación de color del S_3Sb_2 , tanto frente a la concentración de ácido como respecto a la temperatura de secado. La variedad negra aparece siempre a 180° y también a $170^\circ C$, según la concentración del medio ácido.

IV.3.3. Representación Gráfica.

En la fig. nº 23 se representa el tiempo mínimo de calentamiento para la precipitación del S_3Sb_2 en función de la acidez en perclórico, según los resultados de la tabla XLVI.

En la gráfica se observa, como en los casos anteriores del medio clorhídrico y sulfúrico, que al aumentar la concentración del medio perclórico de 0.5N a 2N, el tiempo mínimo de precipitación disminuye, se mantiene constante en el intervalo de 2 a 3N y sufre un aumento a partir de 3N en este medio.

Asimismo se ha podido comprobar que en el intervalo estudiado de 3.37 a 67.44 mg de antimonio, el tiempo mínimo para la precipitación cuantitativa es independiente de la cantidad de antimonio presente en la disolución.

En términos generales, este medio perclórico se muestra muy similar a los anteriores medios clorhídrico y sulfúrico, pareciéndose más al medio clorhídrico por la proporcionalidad directa que presenta entre tiempos y acideces (rama ascendente de su gráfica entre 3N y 4N).

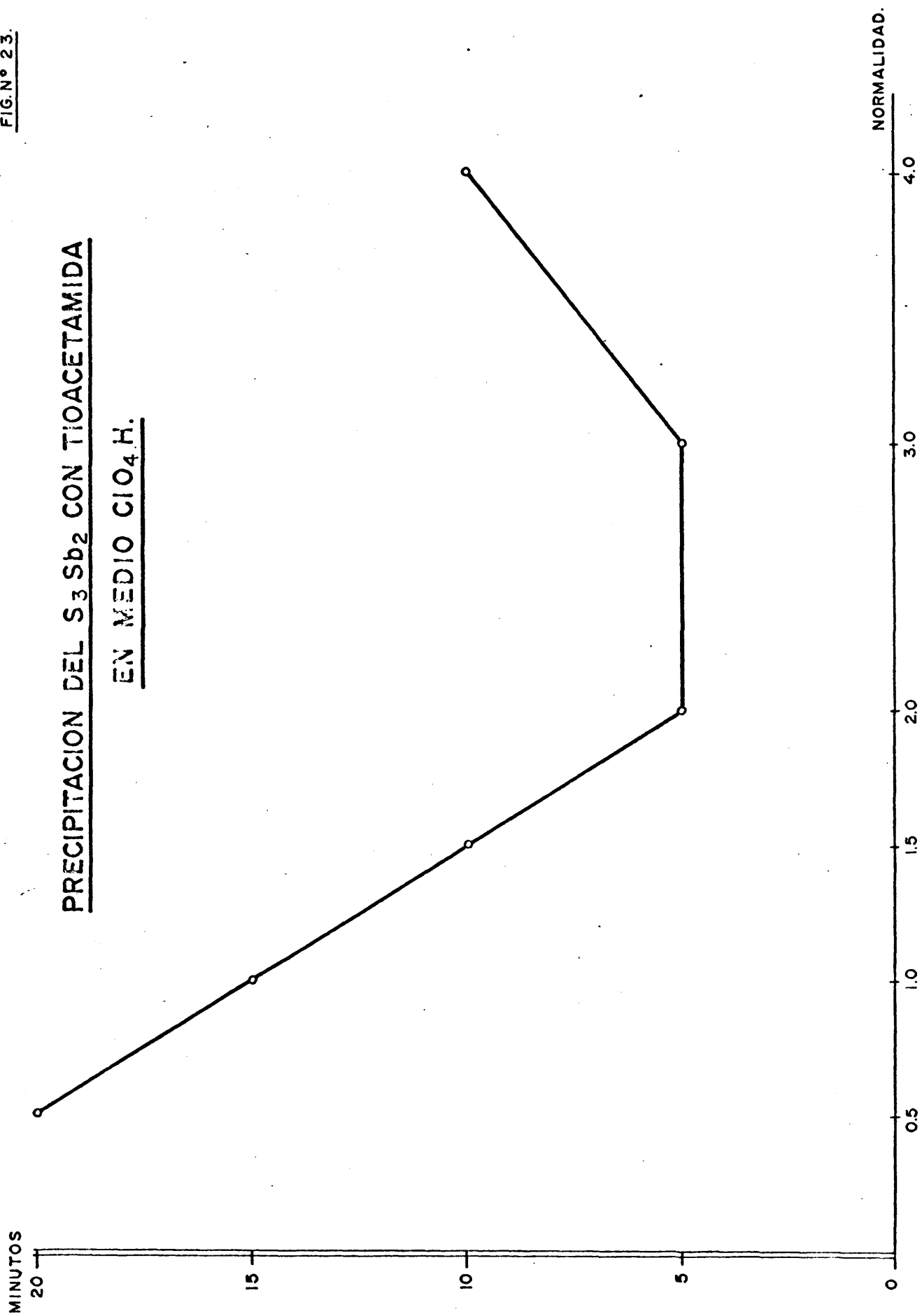
También es posible explicar en este caso del ClO_4H la rama ascendente observada a partir de 3 N en este ácido considerando las investigaciones de Rosenthal y Taylor (58). Estos investigadores encuentran, también, un máximo para la velocidad de hidrólisis de la tioacetamida a 4 F en ClO_4H , decreciendo a mayor o menor concentración en este ácido. Del mismo modo que en nuestro estudio anterior del ClH , encontramos para este caso un máximo en la velocidad de precipitación del S_3Sb_2 a 3 N, lo que permite una explicación análoga respecto a la hidrólisis de la tioacetamida.

TABLA XLVI

Precipitación del sulfuro de antimonio con TAA en medio ClO_4H

Normalidad ClO_4H	Tiempo mín.	Sb presente mg	Sb encontrado mg	Diferencias mg
0.5	20	3.37	3.42	+ 0.05
		8.43	8.57	+ 0.14
		16.86	16.98	+ 0.12
		33.72	33.47	- 0.25
		67.44	67.26	- 0.18
1	10	3.37	3.18	- 0.19
		8.43	8.28	- 0.15
		16.86	16.68	- 0.18
		33.72	33.70	- 0.02
		67.44	67.49	+ 0.05
1.5	10	3.37	3.19	- 0.18
		8.43	8.20	+ 0.23
		16.86	16.97	+ 0.11
		33.72	33.61	- 0.11
		67.44	67.58	+ 0.14
2	5	3.37	3.56	+ 0.19
		8.43	8.65	+ 0.22
		16.86	16.65	- 0.21
		33.72	33.76	+ 0.04
		67.44	67.58	+ 0.14
3	5	3.37	3.20	- 0.17
		8.43	8.29	- 0.14
		16.86	16.88	+ 0.02
		33.72	33.95	+ 0.23
		67.44	67.67	+ 0.23
4	10	3.37	3.59	+ 0.22
		8.43	8.23	- 0.20
		16.86	16.71	- 0.15
		33.72	33.54	- 0.18
		67.44	67.23	- 0.21

PRECIPITACION DEL S_3Sb_2 CON TIOACETAMIDA
EN MEDIO ClO_4H .



V.— ESTUDIO DEL PRECIPITADO DEL SULFURO
DE ANTIMONIO Y SU GRAVIMETRIA.

V.1. Estudio comparativo de la precipitación del sulfuro de antimonio en Soluciones Homogéneas con la Tioacetamida en los medios clorhídrico, sulfúrico y perclórico y con el método clásico del sulfhídrico.

Se ha observado en nuestros estudios anteriores relativos al antimonio, que los precipitados obtenidos con la tioacetamida en los medios ClH , SO_4H_2 y ClO_4H ofrecen el aspecto de una precipitación homogénea; son densos, bien nucleados y filtran rápidamente sin dejarles reposar, aun cuando varían en cierto modo según la concentración del medio. Es, pues, interesante estudiar, independientemente y más a fondo, las principales características de los precipitados obtenidos en cada medio y concentración para compararlos entre sí y, al mismo tiempo, con los obtenidos por el método clásico del sulfhídrico.

El estudio se realiza con la ayuda de técnicas instrumentales, seleccionando las siguientes:

• Termogravimetría.

Para determinar el intervalo de temperatura en que son estables los precipitados y análisis de las especies químicas obtenidas por transformación del precipitado inicial.

• Análisis Térmico Diferencial.

Para conocer la estabilidad térmica de los compuestos químicos en función de los cambios físicos y químicos provocados por calentamiento.

- Microscopía Electrónica.

Para observar la forma y tamaño de partícula del precipitado.

- Difracción de Rayos X.

Mediante la cual se investiga si el precipitado es puro y cristalino, en cuyo caso se puede determinar también el grado de cristalinidad.

- Espectroscopía de Infrarrojo.

A fin de investigar impurezas y posible oxidación del precipitado.

V.1.1. Termogravimetría.

Teniendo en cuenta que el estudio de la precipitación del S_3Sb_2 con la tioacetamida se realiza con el fin de poner a punto un método gravimétrico para la determinación directa de este sulfuro y del óxido Sb_2O_4 formado por su calentamiento, interesa investigar el comportamiento termogravimétrico de ambos compuestos y ver, además, si influye en la formación de este sulfuro la naturaleza de los medios ClH , SO_4H_2 y ClO_4H empleados, así como su concentración.

También se incluye en este estudio, sólo como referencia, el termograma correspondiente al precipitado obtenido por el método clásico del SH_2 .

Aparato

Se utiliza la termobalanza Chevenard, modelo 93, de la casa Adamel, descrita en el estudio del Arsénico, pág. 72.

Procedimiento

El estudio es auxotérmico, con velocidad de calentamiento de $300^\circ C$ por hora, utilizando un peso muestra de 180 a 340 mg. Todos los precipitados se lavaron con agua destilada y se secaron a la temperatura ambiente durante 2 horas. Para la identificación de los compuestos S_3Sb_2 y Sb_2O_4 se utiliza la técnica de Difracción de rayos-X.

Curva TG del S_3Sb_2 obtenido en medio CIH 0.5N. Termograma Fig. nº 24.

En este termograma se observa al principio, entre 100° y 250°C, un tramo horizontal, cuyo peso constante indica que existe un compuesto estable y que, en efecto, se comprueba corresponde a la fórmula S_3Sb_2 .

A partir de 300°C aparece una pérdida gradual de peso que se hace mínima a 600°C; este descenso corresponde a una pérdida de 41.25 mg, que referido al peso muestra inicial de 319,4 mg equivale a 12.14% de pérdida. Una vez superados los 650°C hay un tramo horizontal que indica la estabilidad de un nuevo producto identificado como Sb_2O_4 , manteniéndose estable hasta 1000°C.

Curva TG del S_3Sb_2 obtenido en medio CIH 3N. Termograma Fig. nº 25.

En él se aprecia su analogía con el anterior de 0.5N: un tramo horizontal entre 100 y 200°C, mostrando la estabilidad del compuesto identificado como S_3Sb_2 ; sigue una pérdida de peso entre 200 y 500°C, observando hasta 300°C un descenso paulatino, pero, luego, la caída es más sensible. El valor de la pérdida de peso es de 39.51 mg (11.63%) respecto del peso muestra.

Una vez alcanzados los 500°C comienza una pequeña ganancia de peso, hasta 650°C en que aparece un tramo recto que llega a los 1000°C, lo que indica la formación de un producto estable identificado como Sb_2O_4 . En este intervalo de temperaturas existe una pérdida de 34.63 mg (10.19%) respecto al peso muestra inicial, o una ganancia de 4.88 mg (1.44%) sobre el peso del compuesto anterior.

Curva TG del S_3Sb_2 obtenido en medio SO_4H_2 0.5N. Termograma fig. nº 26.

Las diferencias con respecto del medio ClH son muy pequeñas: entre 100° y 220°C aparece el tramo horizontal correspondiente al compuesto S_3Sb_2 ; entre 320° y 600°C se observa una pérdida de peso (38.55 mg, o sea, 11.35%) respecto del peso muestra. Por encima de 600°C aparece una ligera ganancia de peso, hasta que a 650°C comienza otro tramo horizontal que corresponde al Sb_2O_4 y que alcanza hasta 1000°C. En este tramo se observa una pérdida (37.35 mg, o sea, 10.99%) respecto al peso muestra, o también una ganancia (de 1.2 mg, 0.36%) sobre el peso del producto anterior.

Curva TG del S_3Sb_2 obtenido en medio SO_4H_2 3N. Termograma Fig. nº 27.

Aparece, como en el caso del medio ClH 3N, un tramo horizontal que va de 100°C a 200°C, correspondiente al compuesto estable S_3Sb_2 . A partir de los 200°C se observa una ligera pérdida de peso que se acentúa a los 300°C, haciéndose más suave después de los 400°C. La pérdida total es de 44.58 mg (13.12%) respecto al peso muestra.

Superados los 550°C se observa una pequeña ganancia de peso y finalmente, entre 600°C y 1000°C, aparece el tramo recto que corresponde al Sb_2O_4 . La formación de este compuesto representa una pérdida de peso de 41.69 mg (12.27%) respecto al peso muestra, o una ganancia de 2.89 mg (0.85%) sobre el peso del compuesto anterior.

Curva TG del S_3Sb_2 obtenido en medio ClO_4H 0.5 N. Termograma Fig. nº 28.

Se observa entre 100° y 220°C el tramo horizontal correspondiente al S_3Sb_2 . A partir de 300° hasta 400°C existe una caída bastante rápida, que se hace más suave después de esta temperatura. La pérdida de peso es de 37.37 mg (10.41%) respecto a la muestra inicial. Por encima de los 550°C se observa una ganancia de peso muy pequeña, seguida de un nuevo tramo horizontal entre 650°-1000°C, que corresponde al Sb_2O_4 . En este intervalo, el producto inicial sufre una pérdida de 32.93 mg (9.69%), o una ganancia de 2.44 mg (0.72%) referido al compuesto anterior.

Curva TG del S_3Sb_2 obtenido en medio ClO_4H 3N. Termograma Fig. nº 29.

Este termograma se muestra muy similar a los anteriores: Entre 100° y 190°C un tramo horizontal correspondiente al S_3Sb_2 , seguido de una ligera pérdida de peso hasta 300°C, en que comienza a descender más bruscamente, haciéndose, luego, más suave hacia los 450°C. La pérdida sufrida es de 46.83 mg (13.79%) referida al peso muestra. A los 550°C se observa una ganancia de peso, seguida de un tramo horizontal, entre 650-1000°C, que corresponde al Sb_2O_4 ; apreciándose una pérdida de 41.46 mg (12.20%) sobre el producto inicial, o una ganancia de 5.37 mg (1.59%) sobre el compuesto anterior.

Curva TG del S_3Sb_2 obtenido con SH_2 . Termograma Fig. nº 30.

Aparece este termograma muy similar a los anteriores de los precipitados ob-

tenidos con tioacetamida. El tramo horizontal correspondiente al producto S_3Sb_2 comprende de 100° a $190^\circ C$. A esta temperatura comienza una pérdida gradual de peso, seguida por un descenso brusco hasta $450^\circ C$, volviendo a observar un tramo horizontal desde los 550° hasta $1000^\circ C$, que corresponde al Sb_2O_4 . La pérdida de peso respecto al peso inicial es de 33.01 mg (9.72%).

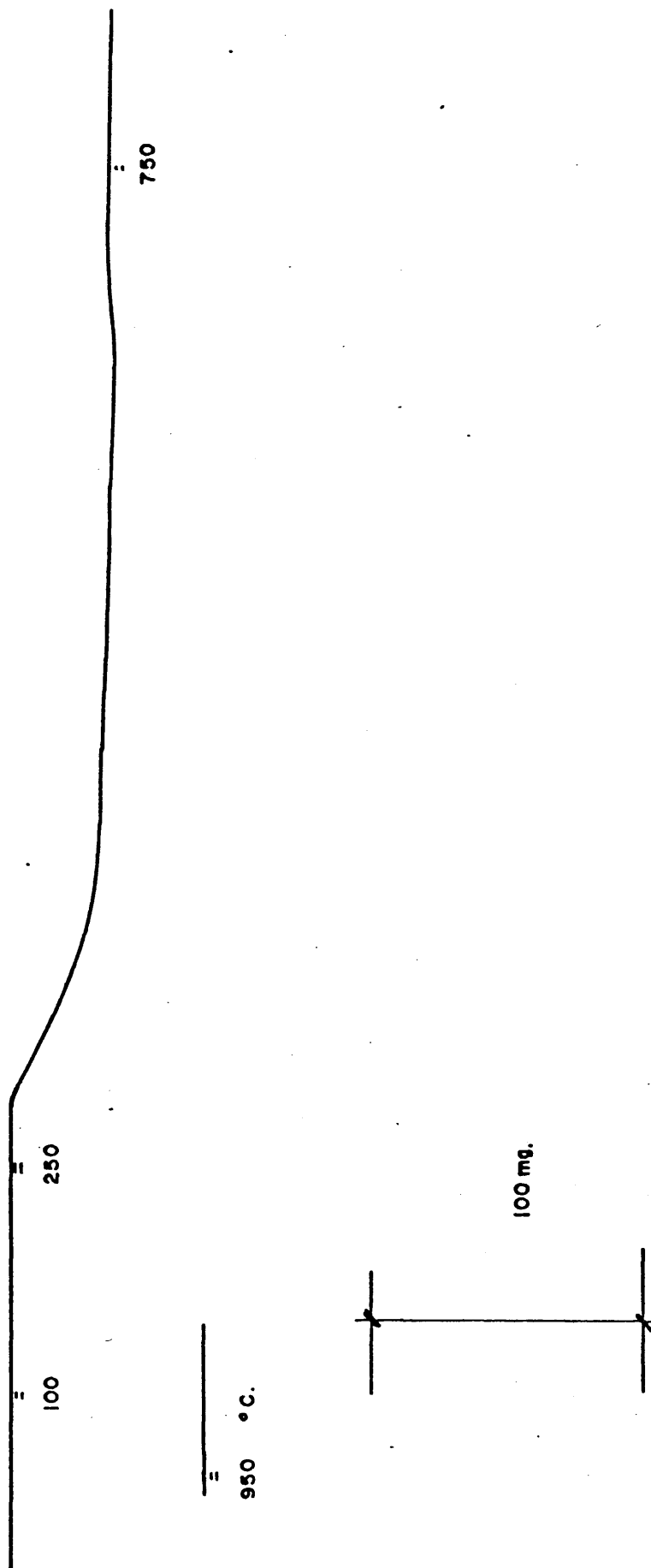
Así pues, a través de todo este estudio se puede deducir las temperaturas óptimas para el secado del S_3Sb_2 y también para su transformación en Sb_2O_4 .

Temperaturas óptimas para el secado del S_3Sb_2 y su transformación en Sb_2O_4 .

Teniendo en cuenta que los termogramas correspondientes al S_3Sb_2 obtenidos con la tioacetamida en los distintos medios ácidos son, entre sí, muy similares, se puede seleccionar, con cierta amplitud, para el secado del S_3Sb_2 en todos los medios, el intervalo de 160° - $180^\circ C$, así como el intervalo de 800 a $900^\circ C$ para su transformación en Sb_2O_4 .

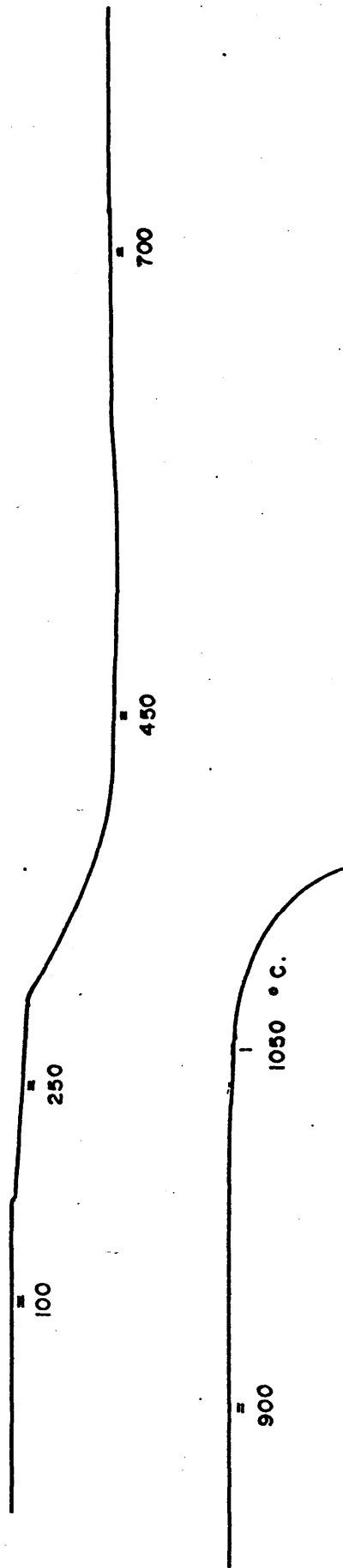
CURVA TG DEL S_3Sb_2 OBTENIDO CON TIOACETAMIDA EN MEDIO CIH 0.5N.

PESO MUESTRA = 319.4 mg.



CURVA TG DEL S₃Sb₂ OBTENIDO CON TIOACETAMIDA EN MEDIO CIH 3N.

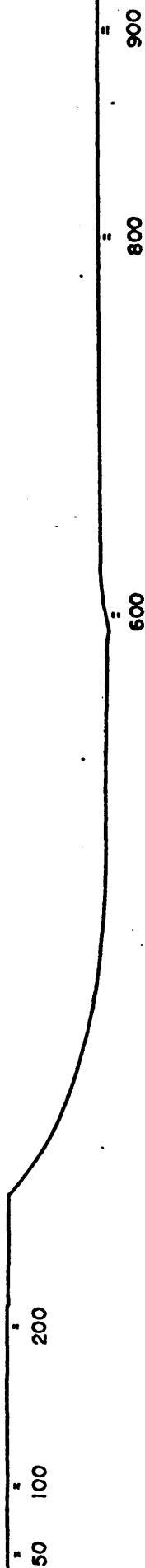
PESO MUESTRA = 317 mg.



100 mg.

CURVA TG DEL S₃Sb₂ OBTENIDO CON TIOACETAMIDA EN MEDIO SO₄H₂ 0.5N.

PESO MUESTRA = 268.7 mg.

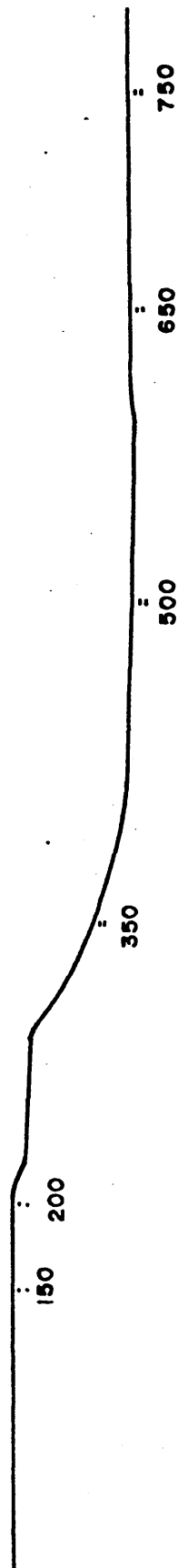


1000 °C.

100 mg.

CURVA TG DEL S₃Sb₂ OBTENIDO CON TIOACETAMIDA EN MEDIO SO₄H₂ 3N.

PESO MUESTRA = 336.1 mg.

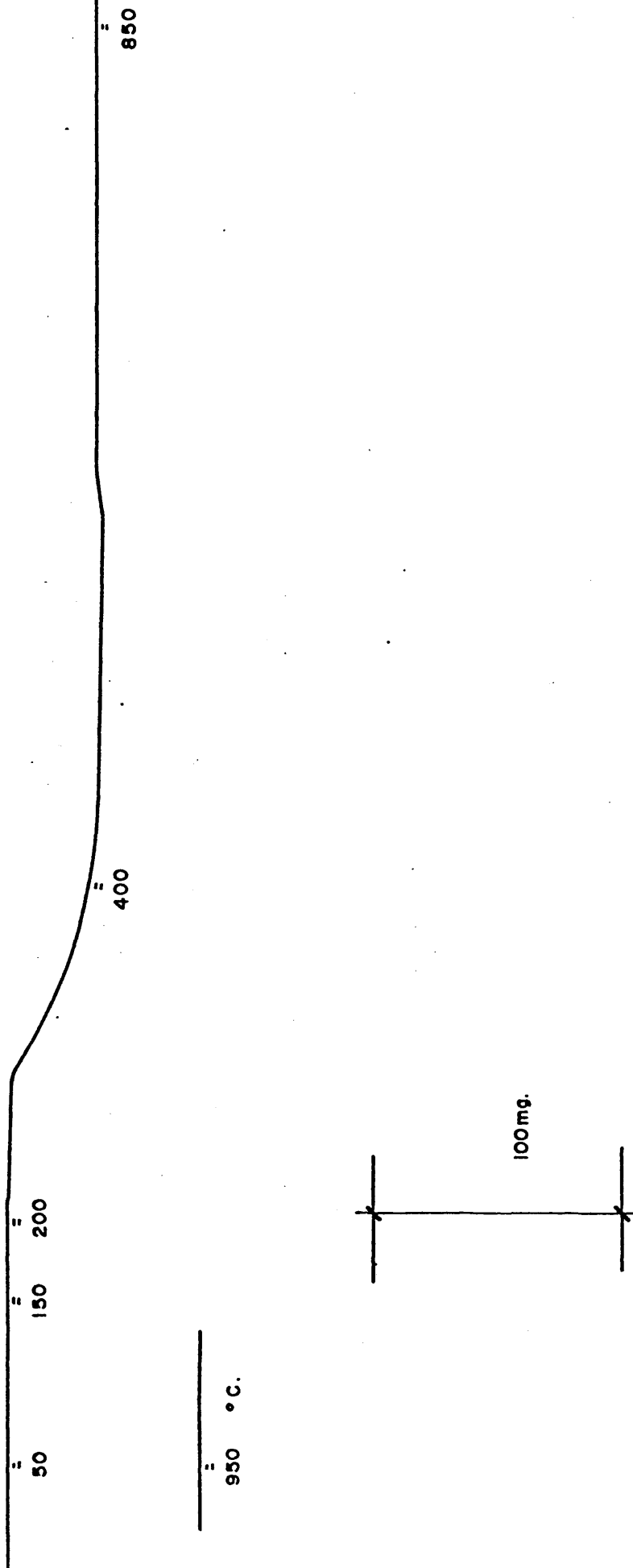


950 °C.

100 mg.

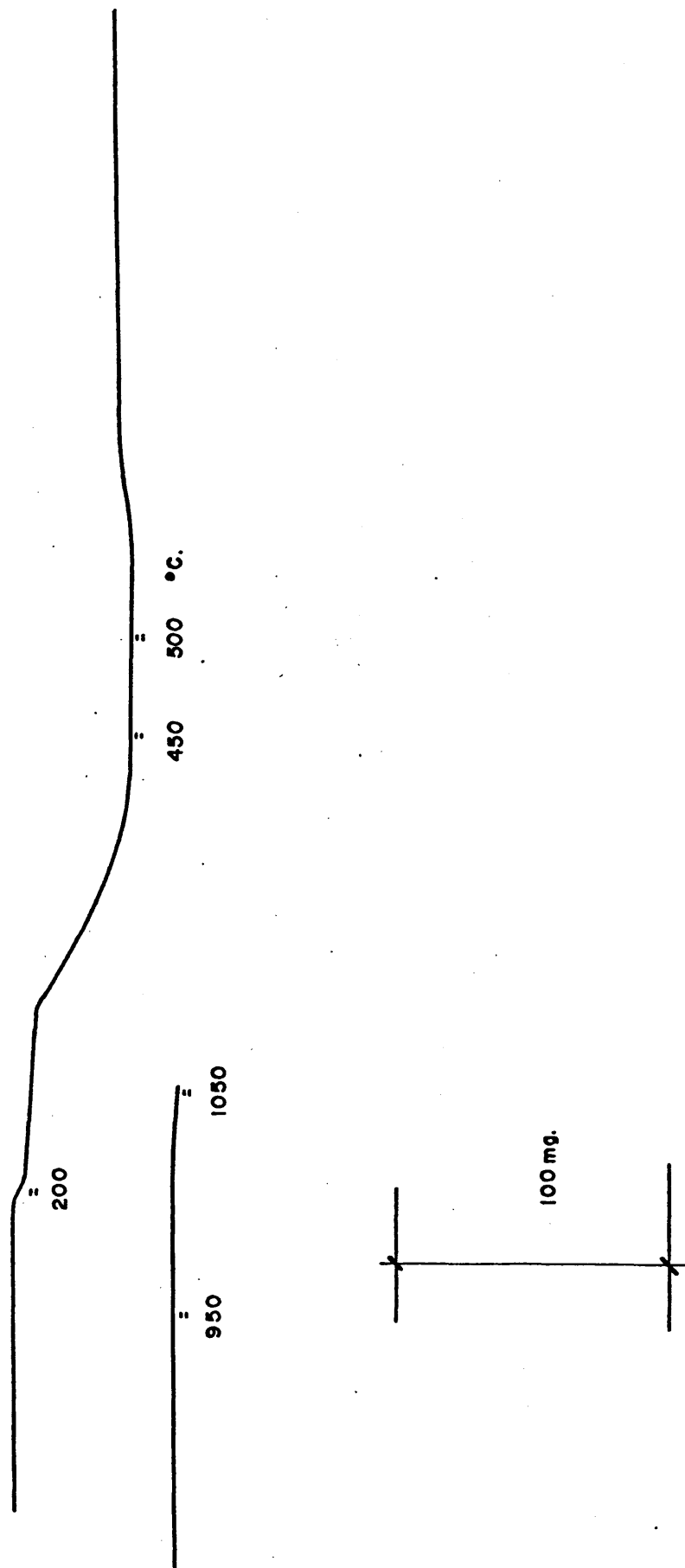
CURVA TG DEL S₃Sb₂ OBTENIDO CON TIOACETAMIDA EN MEDIO ClO₄H 0.5N.

PESO MUESTRA = 223.2 mg.



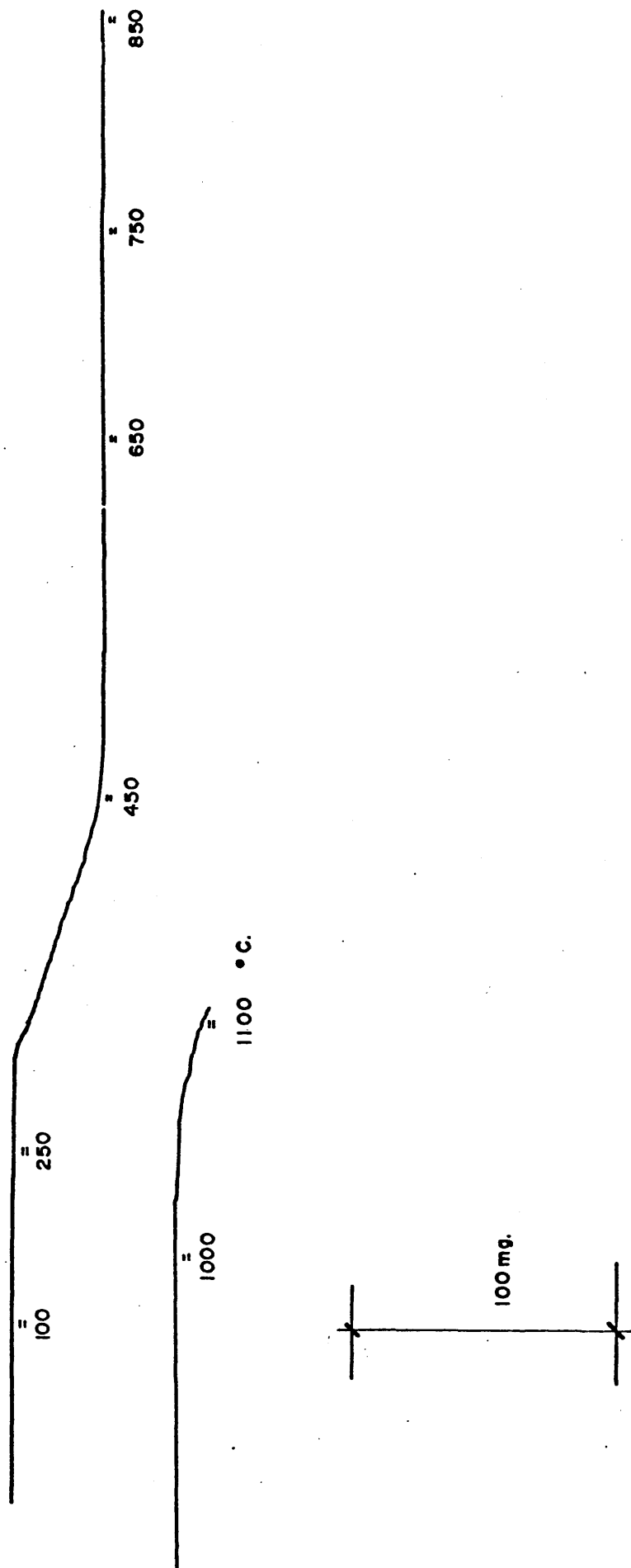
CURVA TG DEL S₃Sb₂ OBTENIDO CON TIOACETAMIDA EN MEDIO ClO₄H 3N.

PESO MUESTRA = 228.0 mg.



CURVA TG DEL S_3Sb_2 OBTENIDO CON ACIDO SULFIDRICO

PESO MUESTRA = 187.8 mg.



V.1.2. Análisis Térmico Diferencial.

Hemos observado que el S_3Sb_2 toma distinta coloración según la concentración del medio ácido empleado, pasando de rojo más o menos intenso a lila. Pero, también, hemos encontrado que esta coloración puede permanecer inalterada o cambiar a negra, según la temperatura de secado a que haya sido sometido el precipitado, por lo que resulta interesante hacer un estudio analítico térmico diferencial y ver si, en efecto, interviene también la temperatura en el cambio de estructura del S_3Sb_2 obtenido con la tioacetamida.

Como es sabido, el ATD permite registrar los efectos caloríficos asociados con cambios físicos y químicos en función de la temperatura, o del tiempo, cuando la sustancia se calienta con velocidad uniforme (87).

En la bibliografía (6), aparecen las dos formas roja y negra, obtenidas directamente por precipitación con tioacetamida en atmósfera de CO_2 . Nosotros, con nuestro método de precipitación, sólo hemos encontrado la variedad roja, siendo preciso su secado entre $160^\circ-180^\circ C$ para obtener la variedad negra.

Aparato.

El estudio por ATD se ha realizado en un aparato construido por la Sección de Termoanálisis de la Facultad de Químicas de la Universidad Complutense de Madrid, empleando un horno con programador de temperaturas de la casa Adamel de idénticas características al empleado en termogravimetría.

El termopar diferencial es de Cromel-Alumel, de diámetro 0.5 mm y límite de temperaturas de $1.200^\circ C$.

El portamuestras es de alúmina, dividido en dos cavidades idénticas, en las que se albergan los termopares.

La curva de ATD se registra gráficamente en un registrador Metrohm Labograph E 478.

Estudio por ATD del S_3Sb_2 obtenido con la tioacetamida en medio ácido.

Este estudio se limita a los precipitados obtenidos con tioacetamida en medio ClH, por haber encontrado en nuestro estudio anterior termogravimétrico que el comportamiento de los distintos medios empleados en la precipitación del S_3Sb_2 se muestra muy semejante. Se seleccionan, además, las concentraciones 0.5N, 3N y 3.5N en dicho ácido, como las más representativas, respecto a la variación del color observado en los precipitados.

El estudio por ATD del S_3Sb_2 se realiza hasta 300°C por encontrarse por debajo de esta temperatura el intervalo en que permanece estable dicho sulfuro. A partir de 300°C este sulfuro funde atacando al termopar de Cromel-Alumel y no se puede continuar la experiencia.

La figura nº 31 muestra la curva de ATD correspondiente al S_3Sb_2 obtenido en medio ClH 0.5N. En ella se observa un efecto exotérmico a 180°C debido, sin duda, a un cambio de estructura en el precipitado de amorfa en cristalina.

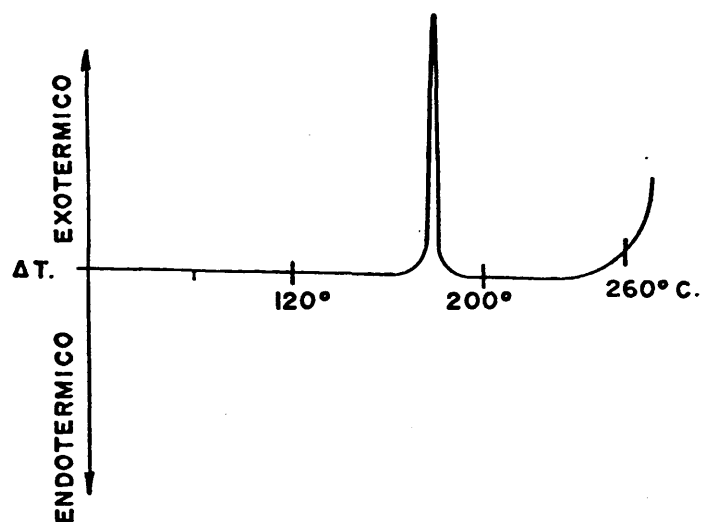
En la figura nº 32 se presenta la curva de ATD de la muestra preparada en

medio CIH 3N, en donde se observa también un pico exotérmico a 160°C, que corresponde a la temperatura de transformación del sulfuro rojo a negro.

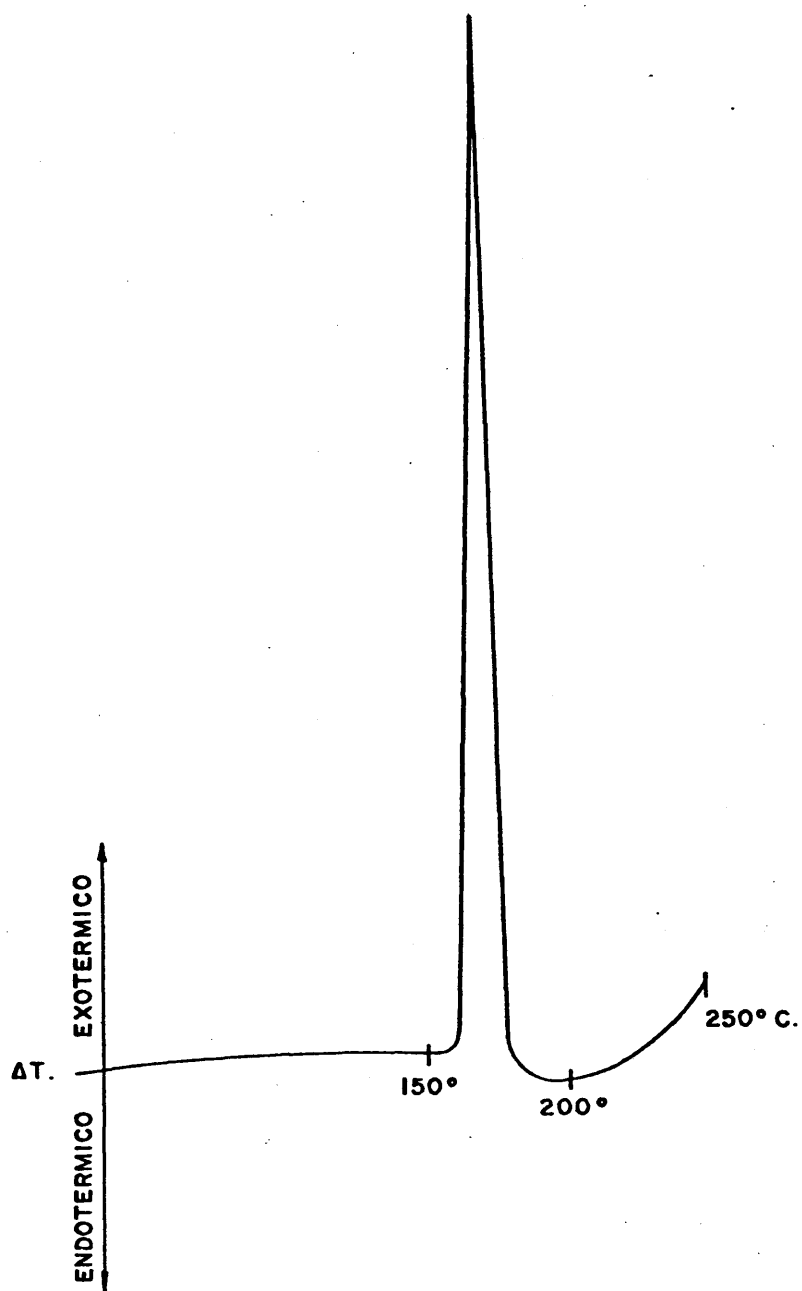
Se muestra en la figura nº 33 la curva de ATD del S_3Sb_2 obtenido en medio CIH 3.5N. En ella se dibuja un pico exotérmico hacia los 150°C que coincide también con el cambio del sulfuro de su variedad roja a negra.

Por este estudio se tiene que el cambio de coloración observado en el S_3Sb_2 , de rojo a negro, es debido a la transformación que experimenta este sulfuro a una temperatura determinada. Esta temperatura es a su vez dependiente de la acidez del medio en que ocurre la precipitación, observando que, en este caso, a mayor acidez corresponde una temperatura menor.

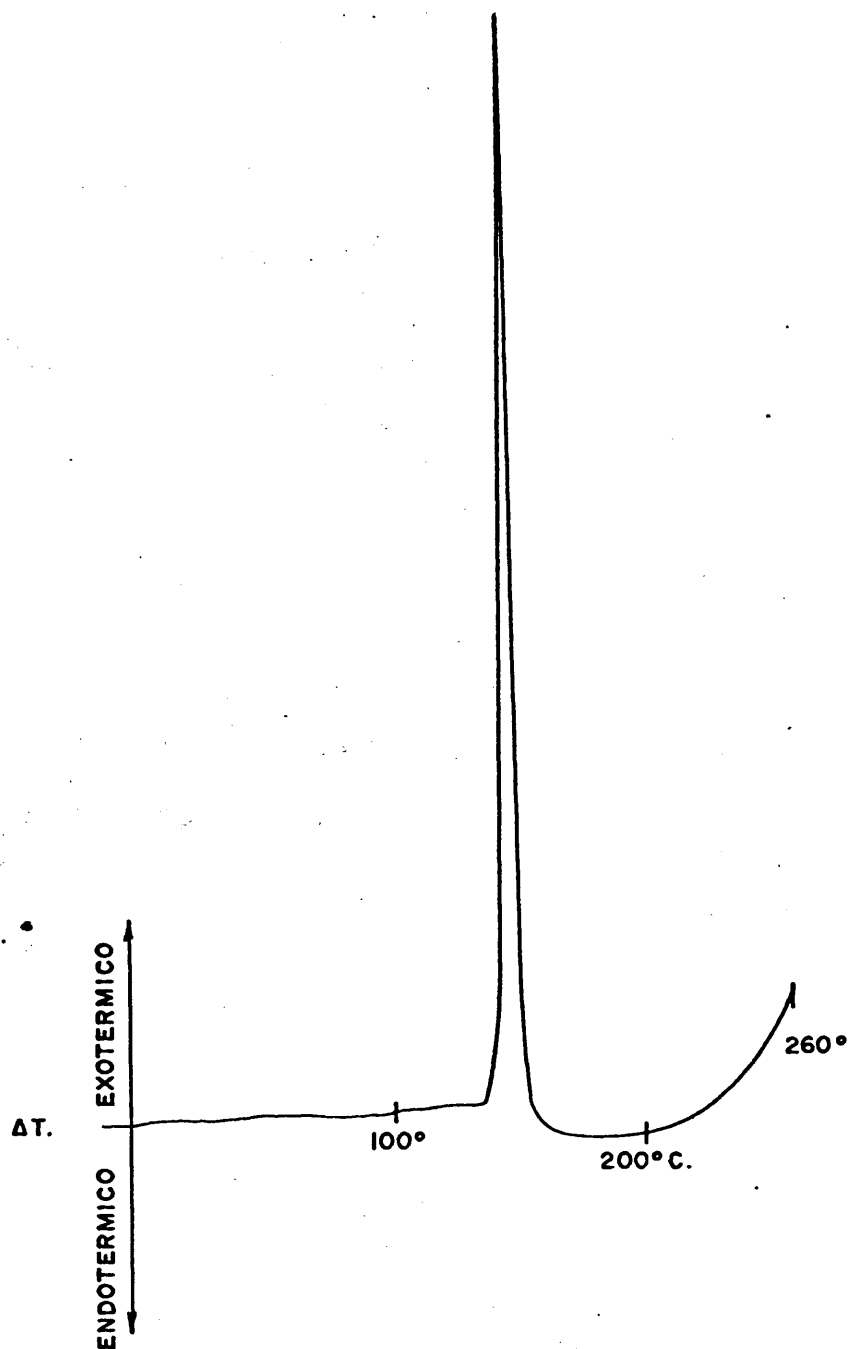
CURVA ATD DEL S_3Sb_2 OBTENIDO CON
TIOACETAMIDA EN MEDIO CIH 0.5N.—



CURVA ATD DEL S_3Sb_2 OBTENIDO CON
TIOACETAMIDA EN MEDIO CIH 3N.—



CURVA ATD DEL S_3Sb_2 OBTENIDO CON
TIOACETAMIDA EN MEDIO CIH 3.5 N.



V.1.3. Microscopía Electrónica.

Estudio por Microscopía Electrónica del S_3Sb_2

Aparato.

El estudio se efectúa con un microscopio electrónico Philips 300. Voltaje de aceleración 80 kV y aumentos comprendidos entre 10.000 y 100.000. Para la obtención de fotografías se han empleado placas Agfa-Gevaert "SCIENTIA" 6.5x9.

Procedimiento.

Se pulveriza una pequeña parte de la muestra a estudiar. Se pone dentro de un tubo de ensayo con agua y se procede a continuación a dispersarla con ultrasonido, de tal forma que quede perfectamente disgregada. Se toma con una pipeta parte de la suspensión y se pone una gota encima de la rejilla portamuestra con película de carbono. Una vez bien seca, se introduce con el portamuestras en el microscopio electrónico.

Resultados.

Precipitación del S_3Sb_2 con tioacetamida, secado a 180°-185°C.

Medio ácido clorhídrico.

Microfotografía V (a 25.080 aumentos). Pertenece al S_3Sb_2 precipitado con tioace-

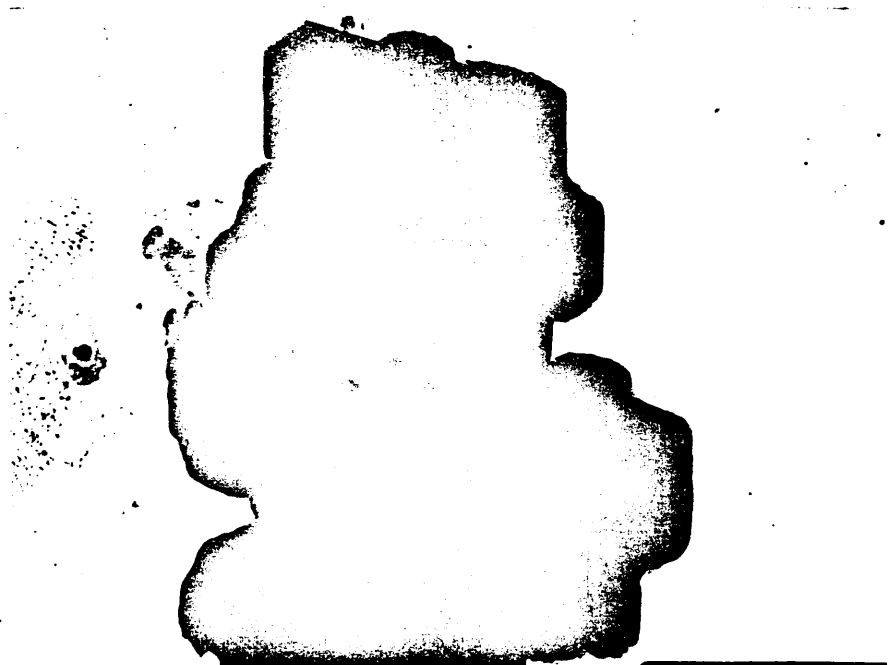
tamida en medio 0.5N en CIH. Muestra un precipitado muy evolucionado, con grandes aglomerados de partículas densas, caracterizándose, además, por su forma angular (88) (89).

Microfotografía VI (a 20.520 aumentos). Corresponde al S_3Sb_2 obtenido con tioacetamida en medio CIH1N. Presenta grandes aglomerados cristalinos de forma angular, semejantes a los del medio 0.5N en este ácido.

Microfotografía VII (a 26.300 aumentos). Muestra un precipitado de S_3Sb_2 con tioacetamida en medio 2N en CIH. Presenta un aspecto modular, es decir, con aglomerados de forma irregular redondeada.

Microfotografía VIII (a 12.540 aumentos). Corresponde a un precipitado de S_3Sb_2 con tioacetamida en medio CIH3N. Presenta una buena nucleación con agrupaciones cristalinas en forma esférica muy semejantes pero de mayor tamaño que los del medio 2N en este ácido.

Microfotografía IX (a 8.094 aumentos). Corresponde al S_3Sb_2 obtenido con tioacetamida en medio 3.5N en CIH. En ella se observa una cristalización muy semejante a los anteriores de los medios 2N y 3N.



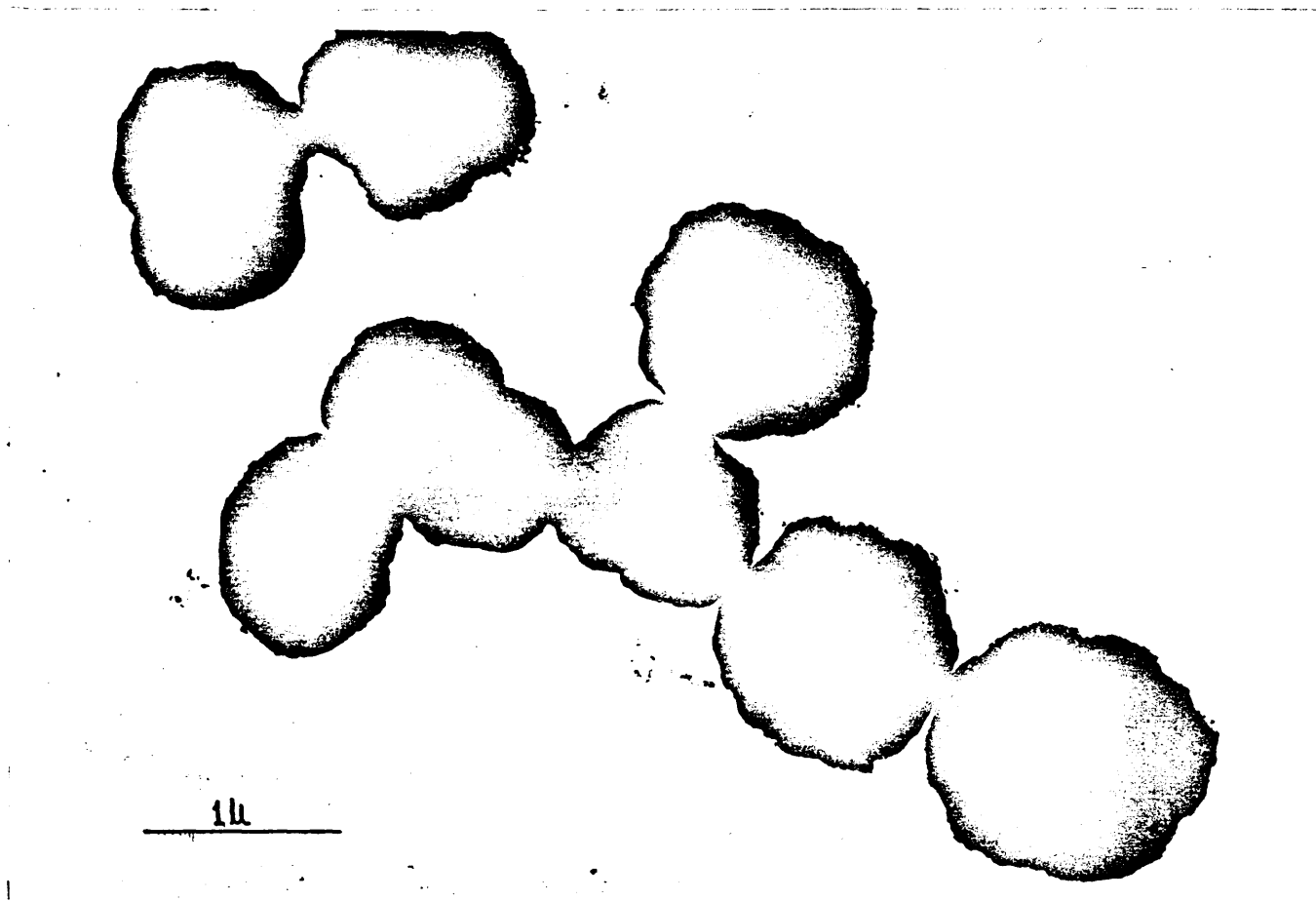
Microfotografía V (25.080 aumentos)

Sulfuro de antimonio con tioacetamida en medio clorhídrico 0.5N



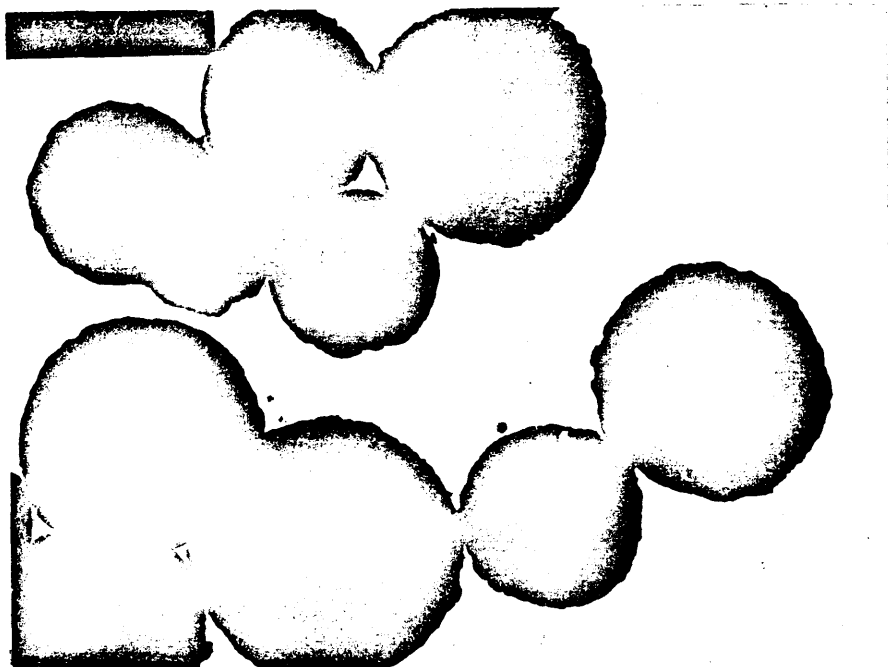
Microfotografía VI (20.520 aumentos)

Sulfuro de antimonio con tioacetamida en medio clorhídrico 1N



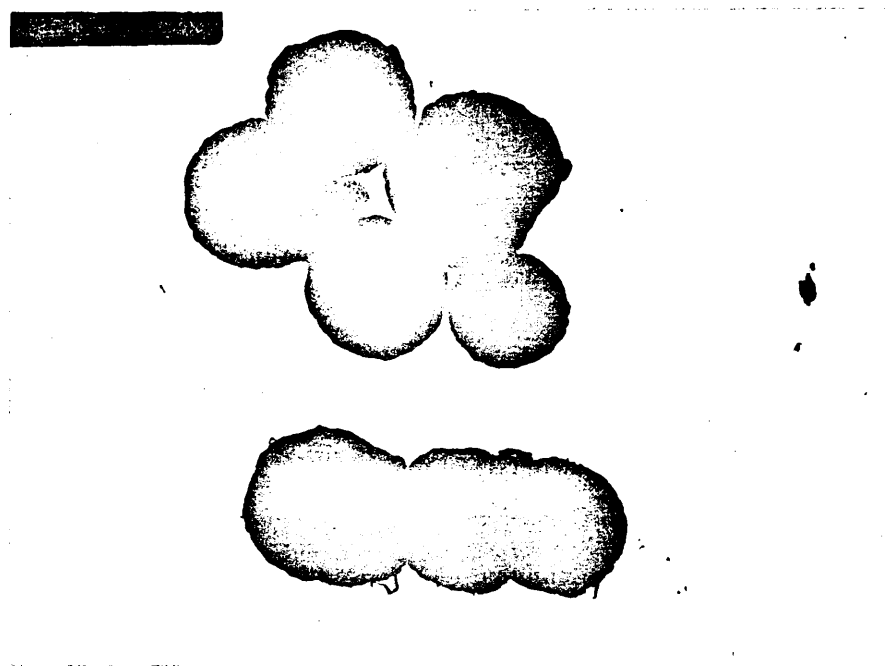
Microfotografía VII (26.300 aumentos)

Sulfuro de antimonio con tioacetamida en medio clorhídrico 2N



Microfotografía VIII (12.540 aumentos)

Sulfuro de antimonio con tioacetamida en medio clorhídrico 3N



Microfotografía IX (8.094 aumentos)

Sulfuro de antimonio con tioacetamida en medio clorhídrico 3.5N

Medio ácido sulfúrico.

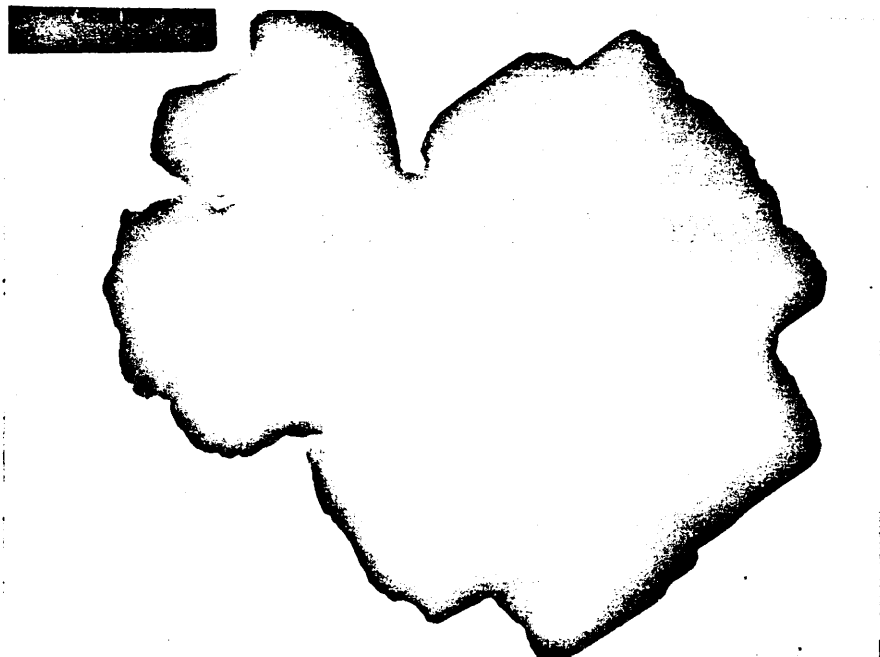
Microfotografía X (a 20.520 aumentos). Corresponde al S_3Sb_2 obtenido con tioacetamida en medio SO_4H_2 0.5N. Presenta un precipitado, con grandes aglomerados de forma angular, similar al encontrado en el medio ClH a la misma acidez, observándose un campo de gran pureza.

Microfotografía XI (a 15.960 aumentos). Muestra un precipitado de S_3Sb_2 obtenido con tioacetamida en medio 1.5N en SO_4H_2 . Presenta aglomerados cristalinos de gran tamaño, de aspecto compacto y bien nucleado.

Microfotografía XII (a 26.300 aumentos). Corresponde al S_3Sb_2 obtenido en medio 2N en SO_4H_2 . Presenta, como la anterior, un precipitado bien nucleado, formado de grandes aglomerados cristalinos.

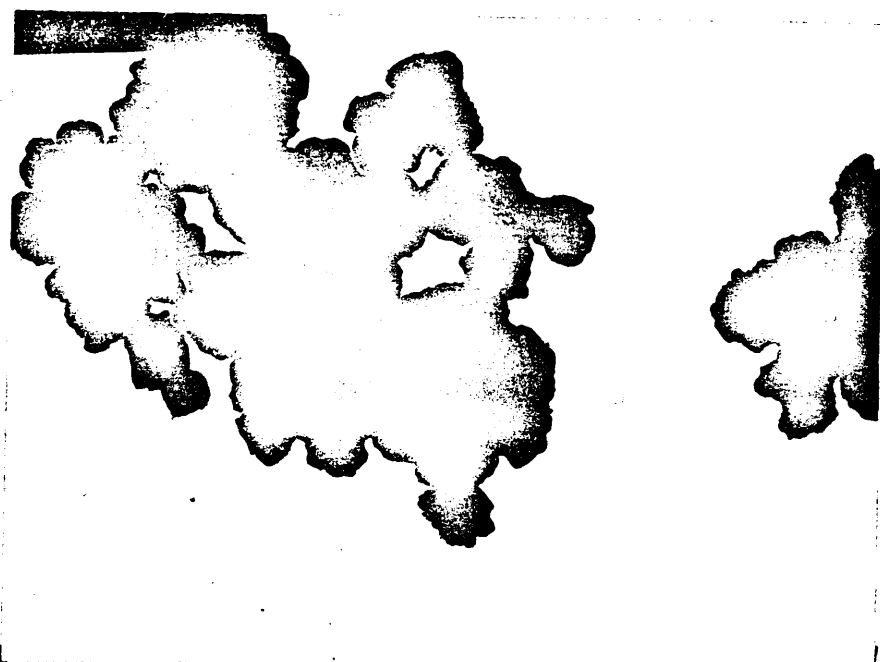
Microfotografía XIII (a 26.300 aumentos). Corresponde al precipitado de S_3Sb_2 obtenido con tioacetamida en medio 3N en SO_4H_2 . Muestra grandes aglomerados de forma modular, apreciándose, también, un fondo con algunas partículas muy poco desarrolladas, lo que hace suponer que en este medio influye bastante la precipitación directa, ya que, como es sabido, a esta concentración la precipitación transcurre simultáneamente por reacción directa y homogénea.

Microfotografía XIV (a 12.540 aumentos). Corresponde a la precipitación del S_3Sb_2 en medio 4N en SO_4H_2 . Presenta, como en la anterior microfotografía, aglomerados de forma irregular redondeada con algunas partículas poco desarrolladas debido a que a esta concentración se hace sensible la reacción directa, que también ocurre simultáneamente con la homogénea.



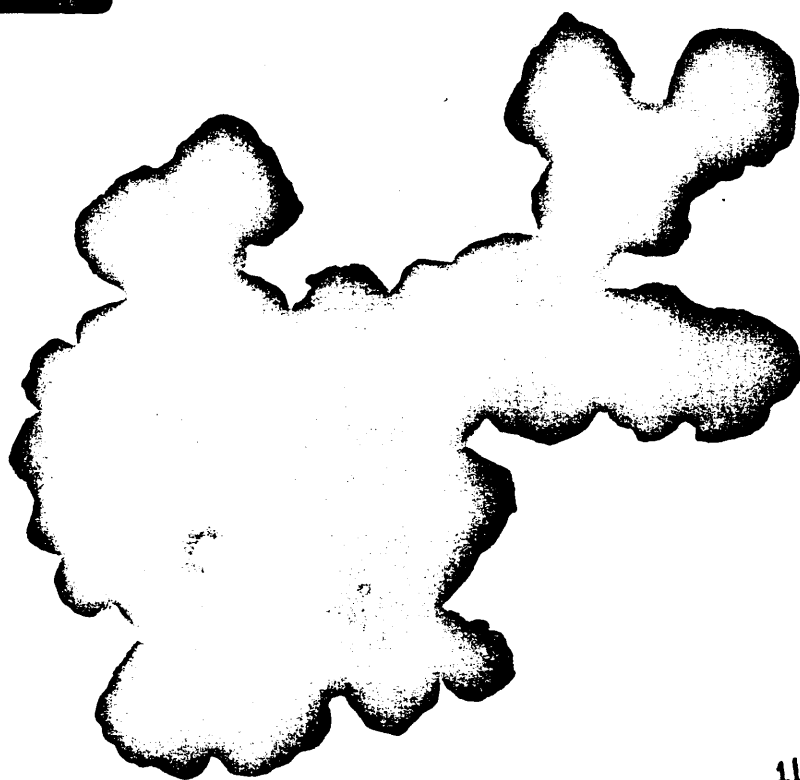
Microfotografía X (20.520 aumentos)

Sulfuro de antimonio con tioacetamida en medio sulfúrico 0.5N



Microfotografía XI (15.960 aumentos)

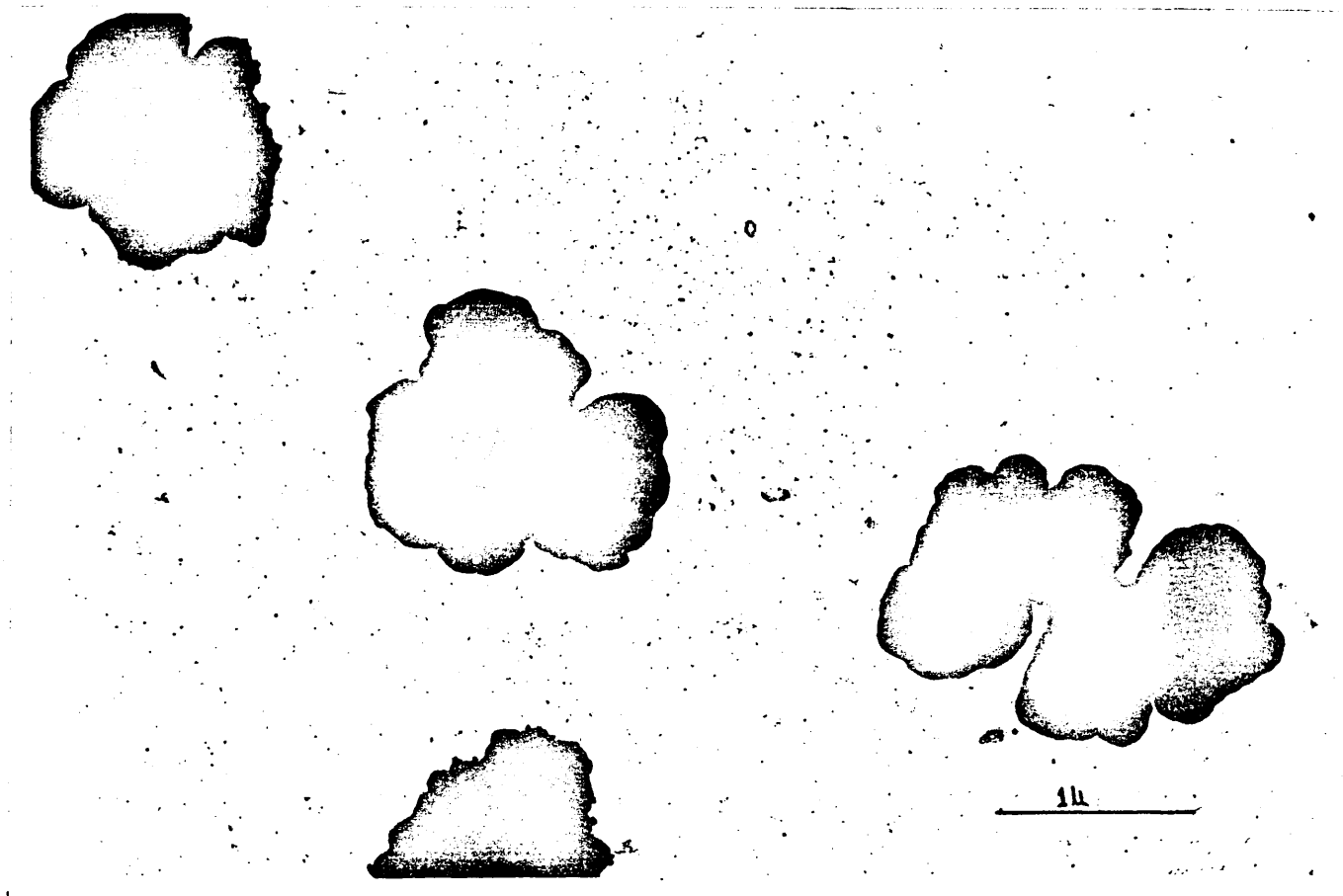
Sulfuro de antimonio con tioacetamida en medio sulfúrico 1.5N



11

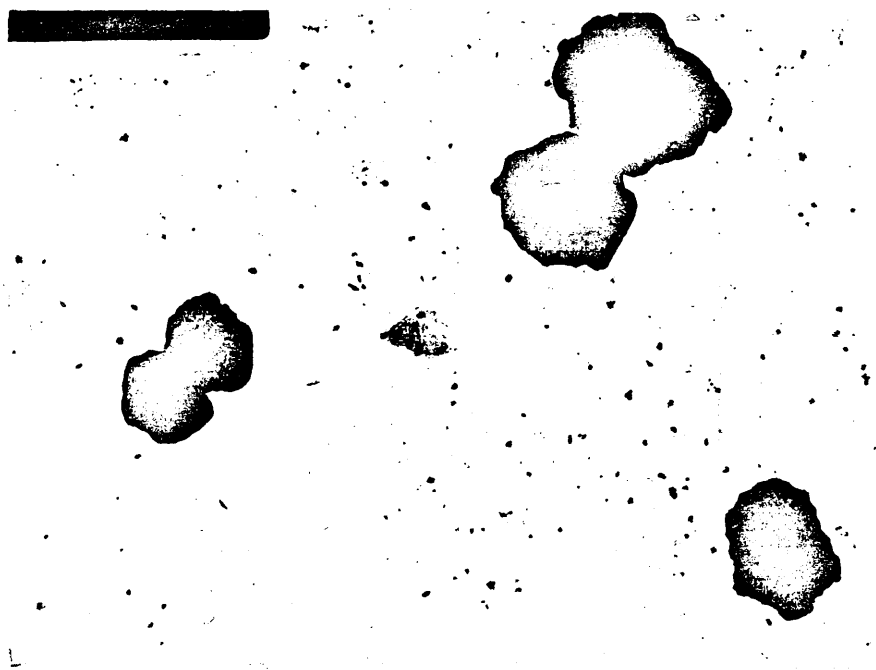
Microfotografía XII (26.300 aumentos)

Sulfuro de antimonio con tioacetamida en medio sulfúrico 2N



Microfotografía XIII (26.300 aumentos)

Sulfuro de antimonio con tioacetamida en medio sulfúrico 3N



Microfotografía XIV (12.540 aumentos)

Sulfuro de antimonio con tioacetamida en medio sulfúrico 4N

Medio ácido perclórico

Microfotografía XV (a 12.540 aumentos). Muestra un precipitado de S_3Sb_2 obtenido con tioacetamida en medio ClO_4H 0.5N. Presenta un aspecto angular similar al de los medios ClH y SO_4H_2 a la misma acidez.

Microfotografía XVI (a 15.960 aumentos). Corresponde al S_3Sb_2 obtenido con tioacetamida en el medio 1N en ClO_4H . Presenta aglomerados cristalinos con buena nucleación.

Microfotografía XVII (a 26.300 aumentos). Corresponde al S_3Sb_2 con tioacetamida en el medio 2N en ClO_4H . Presenta aglomerados de forma irregular redondeada.

Microfotografía XVIII (a 26.300 aumentos). En esta microfotografía se observan aglomerados, en forma modular, del S_3Sb_2 obtenido en medio 3N en ClO_4H .

Microfotografía XIX (a 15.960 aumentos). Muestra un precipitado de S_3Sb_2 obtenido con tioacetamida en medio 4N en ClO_4H . Se observa una buena nucleación, con aglomerados de forma esférica de mayor tamaño que el correspondiente a la acidez 2N y 3N en este mismo ácido.



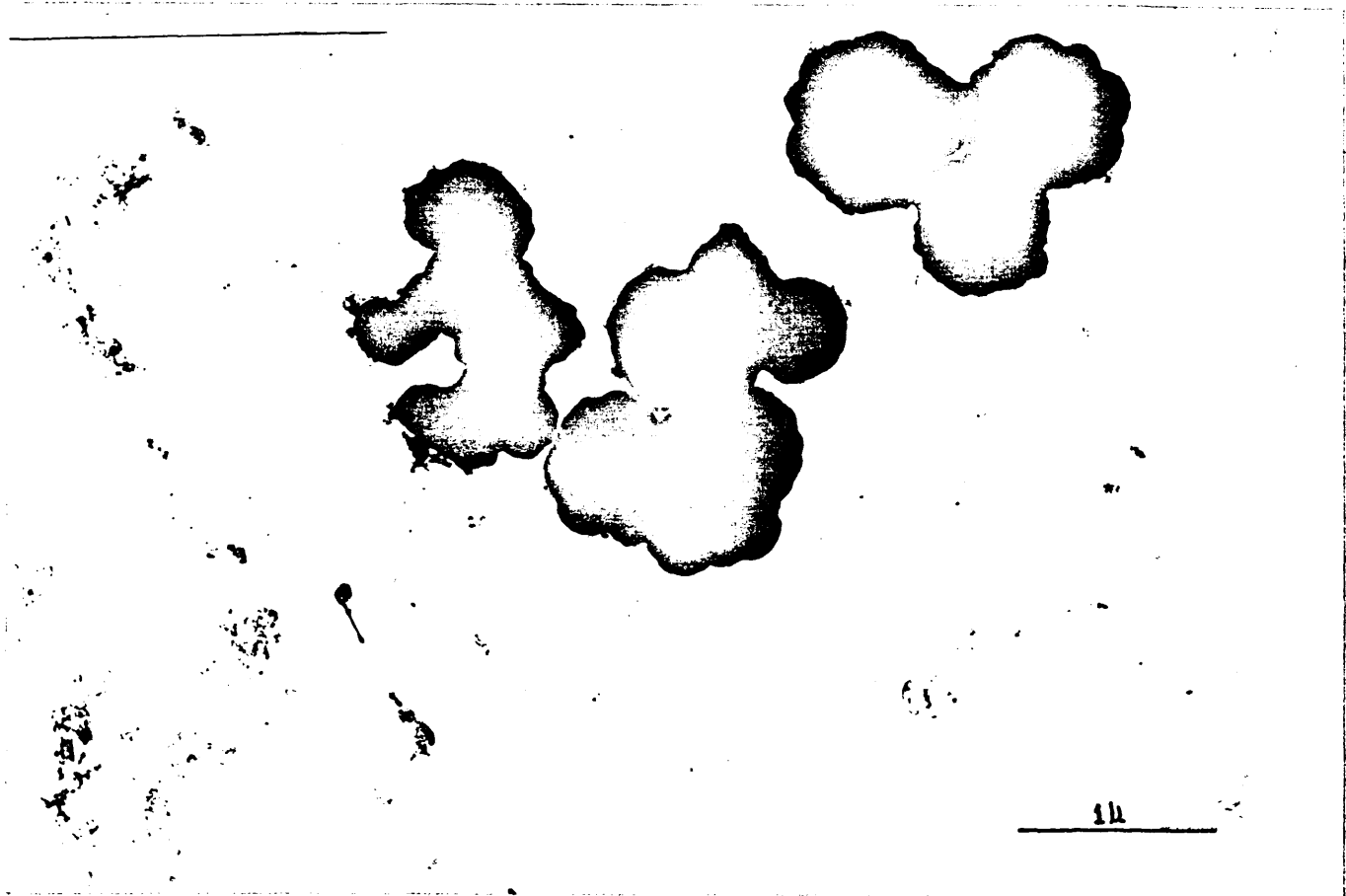
Microfotografía XV (12.540 aumentos)

Sulfuro de antimonio con tioacetamida en medio perclórico 0.5N



Microfotografía XVI (15.960 aumentos)

Sulfuro de antimonio con tioacetamida en medio perclórico 1N



Microfotografía XVII (26.300 aumentos)

Sulfuro de antimonio con tioacetamida en medio perclórico 2N



Microfotografía XIX (15.960 aumentos)

Sulfuro de antimonio con tioacetamida en medio perclórico 4N

Precipitación del S_3Sb_2 por el método clásico del SH_2 .

Microfotografía XX (a 15.960 aumentos). Corresponde al S_3Sb_2 obtenido por el método clásico del SH_2 . En ella destaca principalmente el pequeño tamaño de las partículas y su escasa densidad; se aprecia, además, un fondo con diminutos conglomerados de partículas, en forma acicular y nucleación muy defectuosa, características propias de una reacción directa.



Microfotografía XX (15.960 aumentos)

Sulfuro de antimonio con ácido sulfhídrico. Método clásico.

En este estudio por Microscopía Electrónica se confirman, pues, algunas de las principales características observadas durante la precipitación del S_3Sb_2 con la tioacetamida. Destaca, sobre todo, la influencia de la concentración del medio ácido sobre la forma y nucleación de los precipitados; no observando apenas variación respecto a la naturaleza del ácido empleado. Se aprecia, asimismo, una notable diferencia frente al Método Clásico del Sulfhídrico.

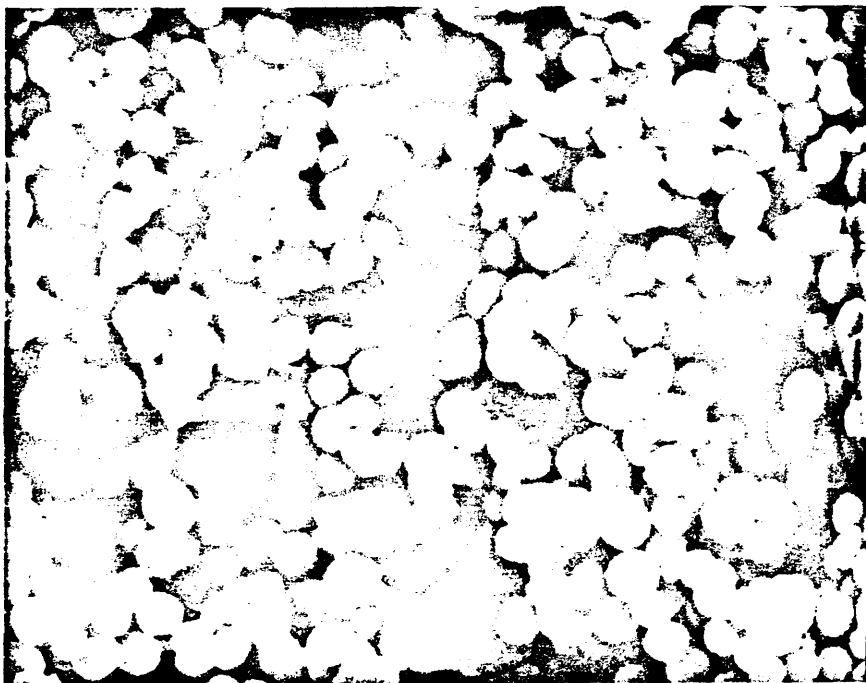
Las microfotografías números XXI, XXII y XXIII obtenidas por la técnica de Microscopía Electrónica de Barrido sobre S_3Sb_2 precipitado con tioacetamida en medio 0.5N y 3N en ClH , y con SH_2 , respectivamente, ponen también de relieve las anteriores características observadas por la otra técnica de Microscopía Electrónica utilizada.

El equipo empleado es de la casa Philips, Modelo PSEM 500, siendo el voltaje de aceleración aplicado de 12 kV para este tipo de muestras. Cada muestra se prepara colocando el precipitado de S_3Sb_2 sobre un portamuestras al que se adhiere con una película de pegamento de plata. Se introduce el portamuestras con el precipitado en un sombreador marca EDWARDS. El elemento que se ha utilizado en este caso para sombreado, ha sido el oro, y la capa depositada sobre las muestras fué de 200 a 400 Å de espesor.



Microfotografía XXI (10.000 aumentos)

Sulfuro de antimonio con tioacetamida en medio CIH 0.5N



Microfotografía XXII (5.000 aumentos)

Sulfuro de antimonio con tioacetamida en medio CIH 3N



Microfotografía XXIII (5.000 aumentos)

Sulfuro de antimonio con ácido sulfhídrico. Método clásico.

V.1.4. Difracción de Rayos X

Estudio cualitativo y cuantitativo del precipitado de sulfuro de antimonio obtenido con tioacetamida.

V.1.4.1. Estudio Cualitativo

Este estudio permite conocer la naturaleza del precipitado y su composición. El estudio se realiza sobre los precipitados del S_3Sb_2 obtenidos con tioacetamida a distintas concentraciones de los medios ClH , SO_4H_2 y ClO_4H , secados en los intervalos de temperatura anteriormente estudiados, $105^\circ C - 110^\circ C$ y $180^\circ C - 185^\circ C$; pero dada la semejanza que presentan los correspondientes difractogramas, se exponen solamente los del medio $ClHN$, secados en los mencionados intervalos de temperatura.

También se tiene en cuenta, para su estudio comparativo, el precipitado obtenido por el Método Clásico del SH_2 .

En este estudio cualitativo se incluye, además, el difractograma correspondiente al residuo procedente de la calcinación del S_3Sb_2 a $750^\circ C$, que permite identificarlo como Sb_2O_4 (cervantite), Fig. nº 38, tabla XLIX.

Aparato

Se utiliza un equipo generador de rayos X Philips PW 1050/25 y un contador PW 1963/1, como detector de las radiaciones difractadas, fijando como condiciones de trabajo las siguientes:

Radiación Cu K α

Filtro de Ni

Excitación 40 kV

Corriente de filamento 20 mA

Velocidad de goniómetro 2°/min

Velocidad de registro 20

Sensibilidad 8x8

Constante de tiempo 1

a) Sulfuro de antimonio secado a 105°-110°C, (variedad roja).

El difractograma Figura n° 34, corresponde al sulfuro de antimonio obtenido con tioacetamida en medio ClH de concentración 1N secado a 105°-110°C, en el que no se observa la presencia de picos, por lo que se demuestra que su naturaleza es amorfa.

Lo mismo ocurre con el precipitado obtenido por el Método clásico del SH₂, difractograma Fig. n° 35, pues no se observa la presencia de ningún pico.

b) Sulfuro de antimonio secado a 180°-185°C, (variedad negra).

El difractograma de la figura n° 36, correspondiente al sulfuro de antimonio obtenido con tioacetamida en medio 1N en ClH secado a 180°-185°C, indica que su estructura es, ahora, cristalina. Además, por los datos de la tabla n° XLVII se identifica como S₃Sb₂ del sistema ortorrómbico. (Stibnite).

Del mismo modo, el precipitado obtenido por el Método Clásico del SH_2 , secado a $180^\circ\text{--}185^\circ\text{C}$, es también cristalino y del sistema ortorrómbico (Figura nº 37 y tabla XLVIII), con la diferencia de que aquí aparecen, además, los picos correspondientes a las impurezas del azufre libre.

Se demuestra, pues, por este estudio cualitativo por difracción de Rayos-X, que la transformación observada en el S_3Sb_2 por ATD, coincidiendo con su cambio de coloración de rojo a negro, corresponde a una transformación en la estructura de este sulfuro, de amorfo a cristalino.

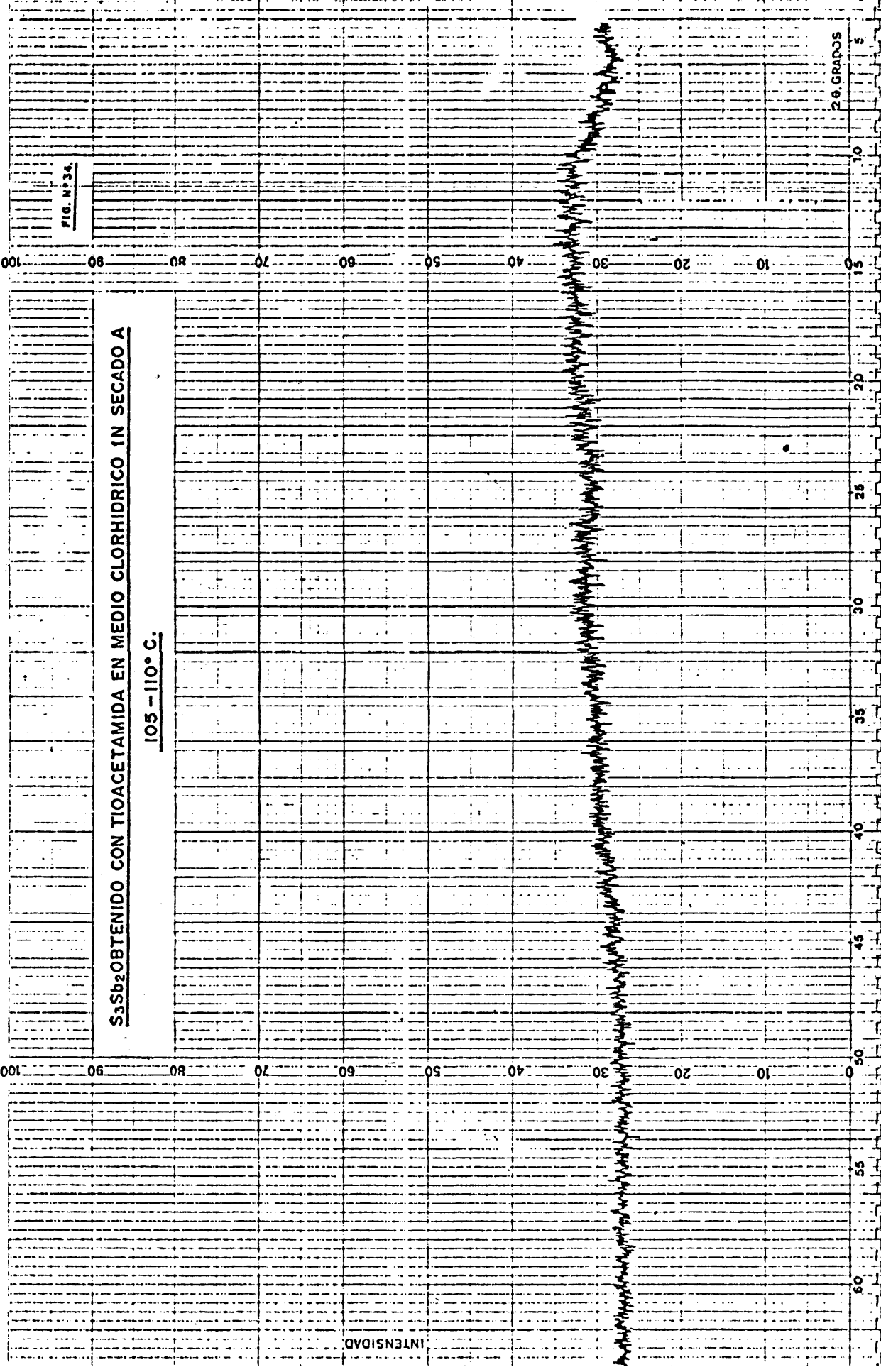
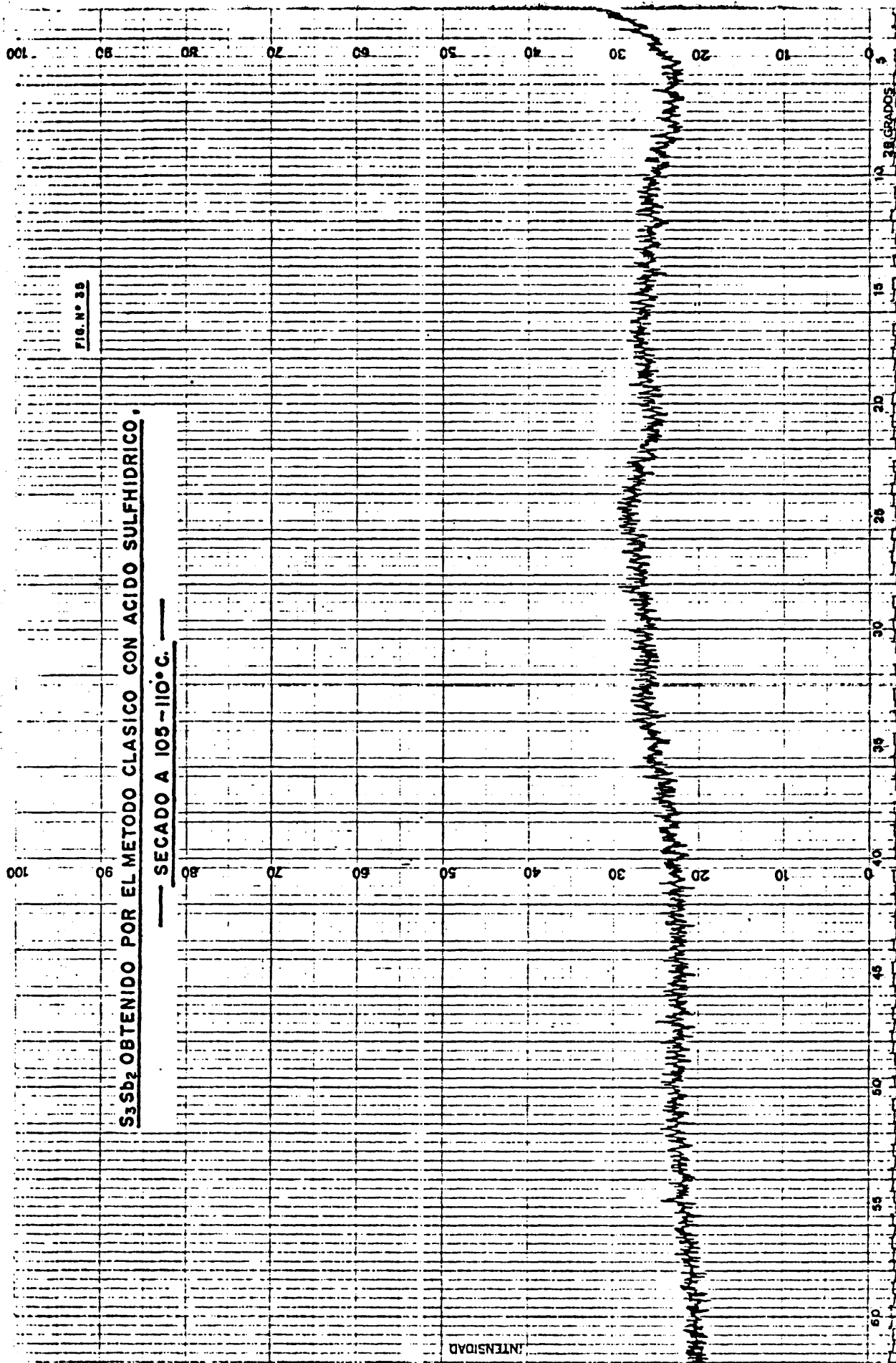


FIG. N° 35

S_3Sb_2 OBTENIDO POR EL METODO CLASICO CON ACIDO SULFIDRICO.

— SECADO A $105-110^{\circ}C$. —



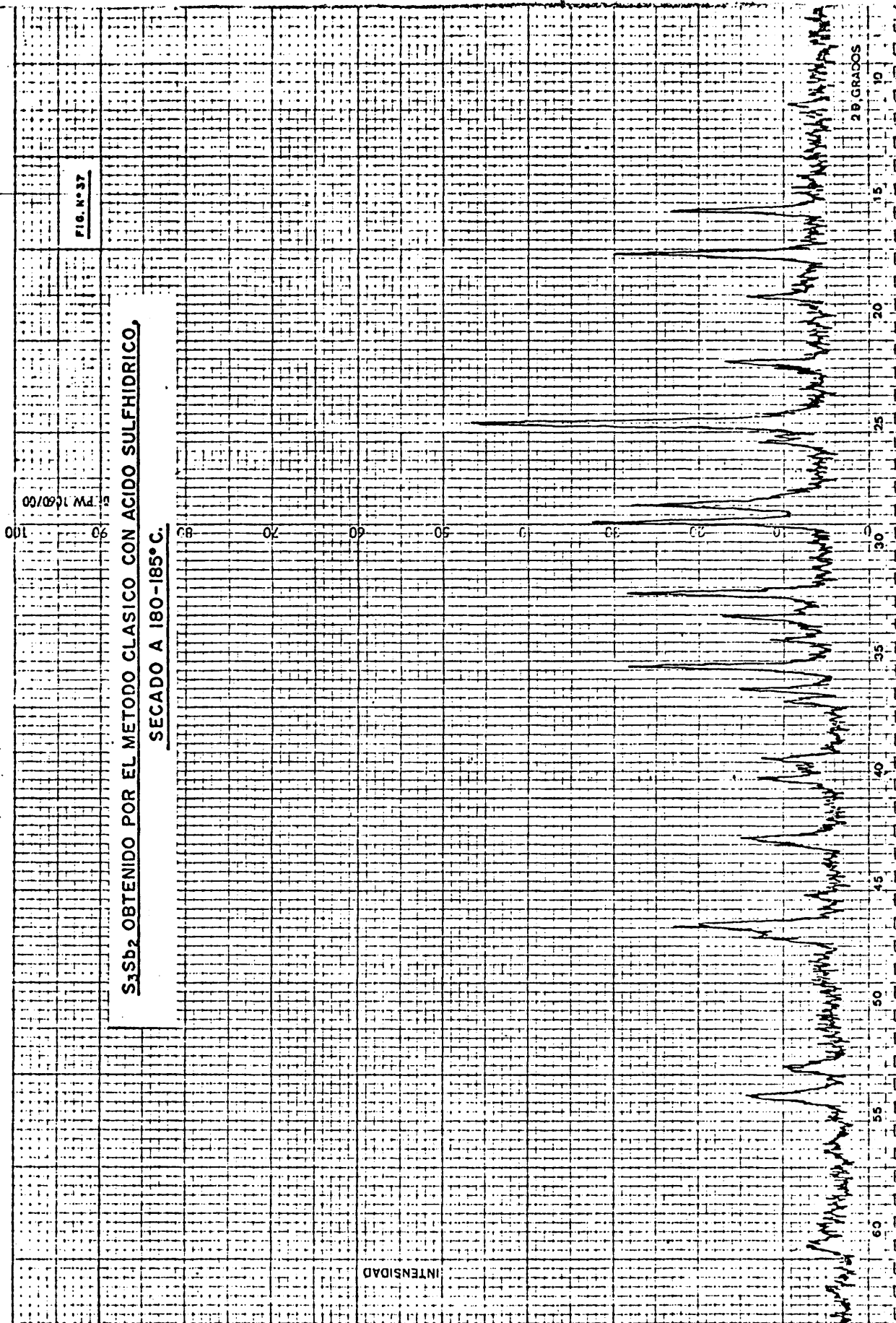


TABLA XLVII

S ₃ Sb ₂ obtenido con TAA en medio CIH 1N y secado a 180°-185°C (Difractograma nº 36)		S ₃ Sb ₂ (Stibnite) ASTM 6-0474 Sistema Ortorrómico	
d Å	I/I ₁	d Å	I/I ₁
7.9571	13	7.99	16
5.6611	31	5.654	35
5.0548	47	5.052	55
3.9849	26	3.987	30
3.6346	24	3.632	30
3.5828	84	3.573	65
3.4862	26	3.458	25
3.1776	12	3.178	18
3.1447	42	3.128	35
3.0634	100	3.053	95
2.7773	87	2.764	100
2.6897	47	2.680	50
2.6136	24	2.609	25
2.5314	43	2.525	45
2.4390	12	2.426	20
2.2835	19	2.277	25
2.2416	25	2.252	14
		2.233	25
2.2090	8	2.202	8
2.1034	23	2.101	20
2.0927	14	2.088	12
1.9951	8	1.992	10
1.9481	53	1.940	45
1.9244	36	1.920	35
1.8813	10	1.885	10
		1.871	10
1.7347	17	1.729	20
1.7277	16	1.725	20
1.6937	37	1.6906	35
1.6420	8	1.6358	8
1.530	14	1.5431	10
		1.5280	16

TABLA XLVIII

S ₃ Sb ₂ obtenido por el Método Clásico del SH ₂ y secado a 180°-185°C (Difractograma nº 37)		S (+)		S ₃ Sb ₂ (Stibnite) ASTM 6-0474 Sistema Ortorrómico	
d Å	I/I ₁	d Å	I/I ₁	d Å	I/I ₁
7.9636	9			7.99	16
5.6432	43			5.654	35
5.0519	60			5.052	55
(+) 4.5762	21	4.59	20		
(+) 4.0241	28	4.03	100		
3.9814	14			3.987	30
3.6244	16			3.632	30
3.5658	100			3.573	65
3.4436	19			3.556	70
3.1249	55			3.458	25
3.0527	66			3.128	35
2.7625	56			3.053	95
2.6820	29	2.67	70	2.764	100
2.6063	16			2.680	50
2.5238	56			2.609	25
2.4473	24			2.525	45
(+) 2.4199	11	2.41	10	2.426	20
2.2772	18	2.28	60	2.277	25
				2.252	14
				2.233	25
2.2296	18			2.202	8
2.0979	24			2.101	20
2.0841	14			2.088	12
1.9902	7	1.99	50	1.992	10
1.9348	45			1.940	45
1.9171	22			1.920	35
1.7332	7			1.729	20
1.7263	14	1.70	40	1.725	20
1.6900	25			1.6906	35
1.5228	9			1.5431	10
				1.5280	16

(+) Corresponden a bandas de azufre

TABLA XLIX

Sb ₂ O ₄ procedente de la calcinación del S ₃ Sb ₂ a 750°C (Difractograma nº 38)		Sb ₂ O ₄ (Cervantite) ASTM 11-694 Sistema Ortorrónico	
d Å	I/I ₁	d Å	I/I ₁
4.4357	10	4.46	9
3.4371	29	3.445	35
3.0660	100	3.073	100
2.9378	38	2.942	45
2.6496	24	2.651	25
2.4714	8	2.470	7
2.4012	14	2.404	17
1.9665	12	1.971	5
1.8592	28	1.862	25
1.7794	24	1.781	20
1.7226	30	1.723	20
1.6946	14	1.697	11
1.6335	13	1.636	11
1.5553	8	1.557	3
1.5219	8	1.536	3
		1.5204	5
1.4858	13	1.487	13
1.4696	13	1.469	11

V.1.4.2. Estudio Cuantitativo. Grado de Cristalinidad

El estudio se realiza, como el anterior, sobre los precipitados del S_3Sb_2 obtenidos con la tioacetamida a distintas concentraciones de los medios ClH , SO_4H_2 y ClO_4H , para ver comparativamente el grado de cristalinidad de todos ellos y conocer, de este modo, la concentración y medio más eficientes. Los precipitados se secan previamente a la temperatura óptima, $180^\circ-185^\circ C$, según el anterior estudio cuantitativo.

Descripción del método utilizado.

Entre los diferentes métodos existentes para la determinación del grado de cristalinidad, hemos seleccionado el de P. H. Hermans y A Weidinger (92), (93), (94), por ser un procedimiento sencillo, en el que el grado de cristalinidad relativo de dos o más muestras es una magnitud proporcional a la suma de las áreas de los picos existentes en sus correspondientes difractogramas.

Como es sabido, el método de P. H. Hermans y A. Weidinger permite determinar, también, el grado de cristalinidad absoluto, que consiste en encontrar en el difractograma de la muestra una magnitud proporcional a la fracción cristalina y otra, asimismo, proporcional a la fracción amorfa, eligiendo como medida proporcional a la fracción cristalina la suma de áreas o de alturas de los picos de difracción encontrados en un cierto intervalo angular y como magnitud proporcional a la fracción amorfa, la altura máxima del fondo amorfo. Además, siempre que exista una banda de difracción amorfa pueden determinarse grados de cristalinidad absolutos, aún en ausencia de una muestra 100% cristalina. En este método sencillo, en el que

se desprecian ciertos factores de difracción como los de polarización, difracción incoherente, difusión térmica, de fluorescencia, etc., se supone existe una proporcionalidad directa entre las fracciones cristalina y amorfa y sus respectivas intensidades de difracción.

En nuestro caso, al no encontrar patrones de sulfuro de antimonio que sean totalmente cristalinos ni totalmente amorfos, no se puede expresar la medida del grado de cristalinidad de una forma absoluta, pero sí podemos aplicar dicho método para la determinación del grado de cristalinidad relativo, por ser factible la medida de intensidades de la fracción cristalina.

Las medidas se expresan, por tanto, de una forma relativa, refiriendo los valores obtenidos en una serie de muestras al de la muestra más cristalina, a la cual se le asigna el 100% de la escala relativa.

Se sabe que el área integrada de todos los picos que aparecen en un difractograma permite conocer la medida de la difracción debida a la fracción cristalina, por ser proporcional a la misma. Ahora bien, se puede tomar el área integrada de un solo pico como medida proporcional debida a la fracción cristalina, siempre que se haya comprobado previamente que:

- a) El área integrada de cada pico constituye una fracción constante del área integrada de todos los picos.
- b) No existe orientación preferente de los cristales en las muestras.

Para elegir el pico más conveniente se seleccionan en el difractograma los

picos de mayor intensidad (95), tomando entre todos ellos aquél o aquéllos que se en encuentran más separados de los adyacentes, de modo que en los extremos del pico o picos elegidos, la intensidad cristalina decrezca a cero. De esta forma es posible la medida de su área a partir de los impulsos leídos en el contador del difractómetro de rayos X.

La Fig. nº 39 indica esquemáticamente el modo operatorio para el cálculo de áreas de los picos seleccionados en los difractogramas correspondientes a las muestras objeto de estudio, dentro de un mismo intervalo angular determinado. Así, para llevar a cabo las medidas de un pico, se toman dos puntos de referencia, A y B, donde comienza y finaliza el pico, es decir, los puntos correspondientes a los extremos del intervalo angular elegido. Se miden, ahora, los impulsos correspondientes a este intervalo (imp/s en 400 segundos, cuando el goniómetro gira a una velocidad de $1/4^\circ/\text{min}$). Dichos impulsos son proporcionales al área D en (I), a los cuales hay que restarle los impulsos proporcionales al área C en (II) para obtener el número de impulsos correspondientes al área D-C en (III); este número de impulsos representa una intensidad de difracción proporcional a la fracción cristalina de la muestra. El número de impulsos proporcionales al área C se determina multiplicando el intervalo de tiempo (400 s) por la media aritmética de los imp/s medidos con el goniómetro en el ángulo inicial A y final B.

Aparato

Se ha utilizado un generador de rayos X Philips PW 1310, con difractómetro PW 4025 y un contador de impulsos, por ser más preciso este sistema para un estudio cuantitativo. Se consideran como condiciones de trabajo las siguientes:

Radiación Cu K α

Filtro de Ni

Excitación 40 kV

Corriente de filamento 20 mA

HT 820 mA

Discrim Si L.L 1.2 vol, ventana 2.2

Nivel de atenuación $z=1$

Escala de intensidad 1×10^3 imp/s

Rendijas 1:0.2:1

Velocidad del goniómetro $1/4^\circ/\text{min}$

Constante de tiempo = 4

Velocidad de papel 5-30

Se toma un peso constante para todas las muestras de 148 mg.

Resultados y discusión

a) Experimentos preliminares

Los difractogramas Figs. núms. 40, 41 y 42, corresponden a experimentos preliminares realizados con precipitados obtenidos en un medio CIH 1N secados a 180° - 185°C , durante 2 min 30 seg, 5 min y 10 min, respectivamente. En ellos se puede observar que la cristalinidad del precipitado aumenta al aumentar el tiempo de secado, pero que no varía a partir de los 10 minutos según demuestra el difractograma Nº 43 correspondiente a 20 minutos de calentamiento; por ello, se fija para las sucesivas experiencias el secado de las muestras a 10 minutos. También se deduce de estos experimentos la imposibilidad de determinar el grado de cristalinidad absoluto por pre

sentar el halo amorfo una altura muy pequeña, lo que causaría un gran error para la determinación de la intensidad amorfa.

Se tiene, además, por los difractogramas Figuras núms. 41 y 42 que el área de dos picos correlativos guardan, aproximadamente, la misma proporcionalidad respecto a la suma de las áreas de todos los picos de sus respectivos difractogramas, según muestran los resultados de la tabla L'; con lo cual se cumple que cada pico representa una fracción constante del área total.

Se han hecho también experimentos para comprobar que no existe orientación preferente en las muestras aplicando el siguiente procedimiento: Se coloca la muestra en un portamuestras y se aglomera por compresión mediante un rectángulo de vidrio. Se considera como superficie de máxima orientación la cara sobre la que se ejerce presión para aglomerar el polvo, y superficie de mínima orientación a su cara opuesta, en la que los cristales se colocan al azar sin ninguna presión externa que los oriente. Se realizan, de este modo, una serie de medidas con precipitados de S_3Sb_2 obtenidos con tioacetamida en los medios 1.5N, 2N y 3N en ClH, haciendo incidir el haz de rayos X, en el intervalo 31.5° a 33.16° , sobre cada una de las caras (de máxima y mínima orientación) de las tres muestras consideradas. Los resultados obtenidos (tabla LI) muestran que las intensidades I_c correspondientes a la fracción cristalina de cada muestra no difieren entre sí sensiblemente.

b) Grado de cristalinidad relativo

Se determina primeramente el grado de cristalinidad relativo del S_3Sb_2 obtenido en cada uno de los medios ClH, SO_4H_2 y ClO_4H , respecto a las distintas concentraciones de ácido utilizadas 0.5, 1, 1.5, 2, 3, 3.5 y 4N. Los precipitados se

sécaron a 180° – 185°C durante 10 minutos. Para la medida de intensidades se consideran dos picos situados en los intervalos angulares 16.75° – 18.41° y 31.5° – 33.16° .

Seguidamente se determina el grado de cristalinidad relativo respecto a la naturalidad del ácido empleado.

Medio ácido clorhídrico

La tabla LII muestra los valores correspondientes al medio ClH , donde se observa que las intensidades de difracción I_c de los precipitados obtenidos en cada concentración son similares; no obstante, se aprecia sensiblemente mayor la correspondiente a la muestra de 1N, a la que se le asigna el 100% de cristalinidad. Al referir los demás valores a la muestra más cristalina se obtienen, como era de esperar, resultados muy similares entre todas ellas.

Medio ácido sulfúrico

Las medidas correspondientes a este medio SO_4H_2 (tabla LIIf) revelan, asimismo, que los precipitados obtenidos en las distintas concentraciones presentan una cristalinidad muy semejante, aun cuando destaca ligeramente el obtenido a 1N, al que se le asigna el 100%.

Medio ácido perclórico

Como los anteriores medios, el precipitado obtenido en medio 1N en ClO_4H

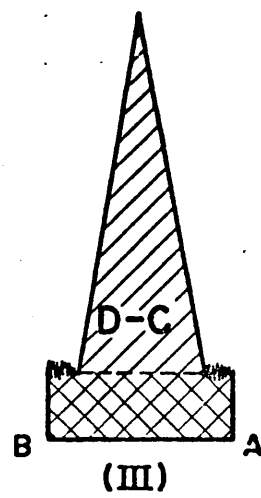
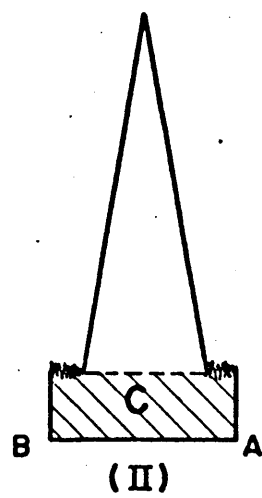
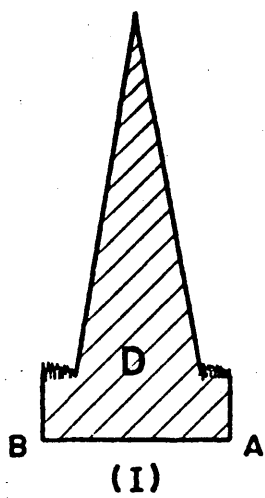
se presenta como el de mayor cristalinidad (tabla LIV), asignándole así el 100% de cristalinidad relativa. Los restantes valores se mantienen, por tanto, muy similares entre sí.

VI.1.4.3. Grado de cristalinidad relativo respecto a los medios ClH , SO_4H_2 y ClO_4H .

Seleccionados en cada medio los precipitados obtenidos a la concentración que proporciona mayor cristalinidad, es decir, a 1N, se realizan nuevas medidas en las mismas condiciones de trabajo señaladas anteriormente, cuyos valores (tabla LV) muestran un grado de cristalinidad muy semejante pero, no obstante, se puede establecer un orden en cuanto a la naturaleza del medio, manteniéndose el del ClH ligeramente superior al del SO_4H_2 y éste al del ClO_4H (*).

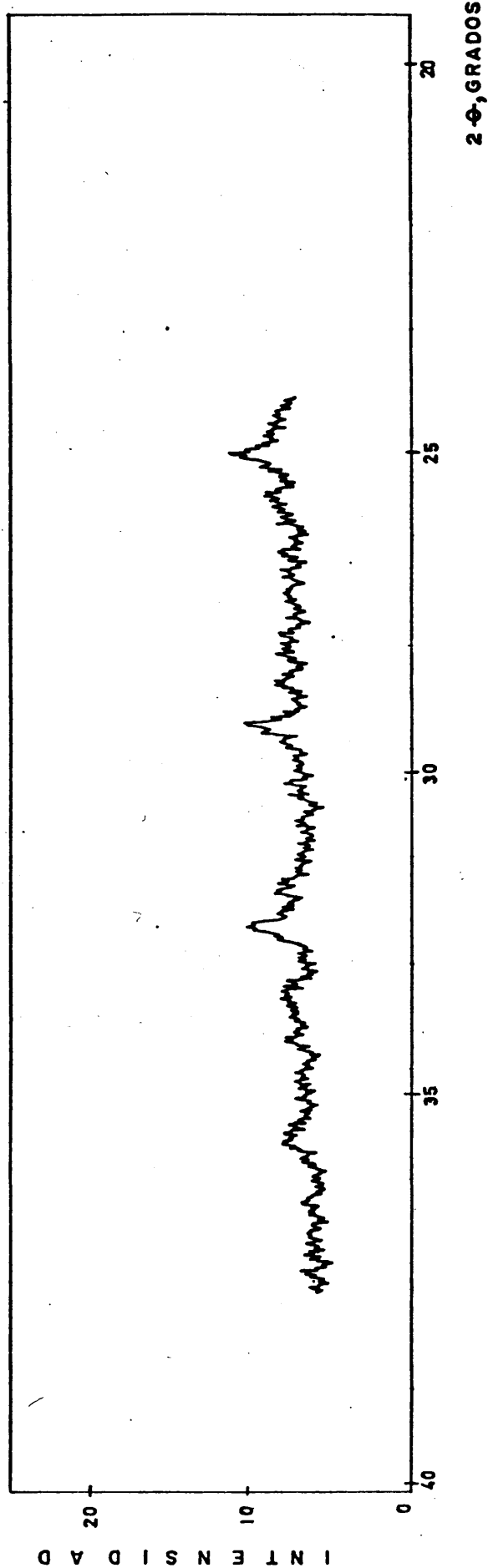
(*) Agradecemos a la Dra. D^a M^a Luisa Gutiérrez Carreras, Profesor de la Cátedra de Ingeniería Química de la Universidad Complutense, su ayuda en la determinación del grado de cristalinidad.

FIG. N° 39-



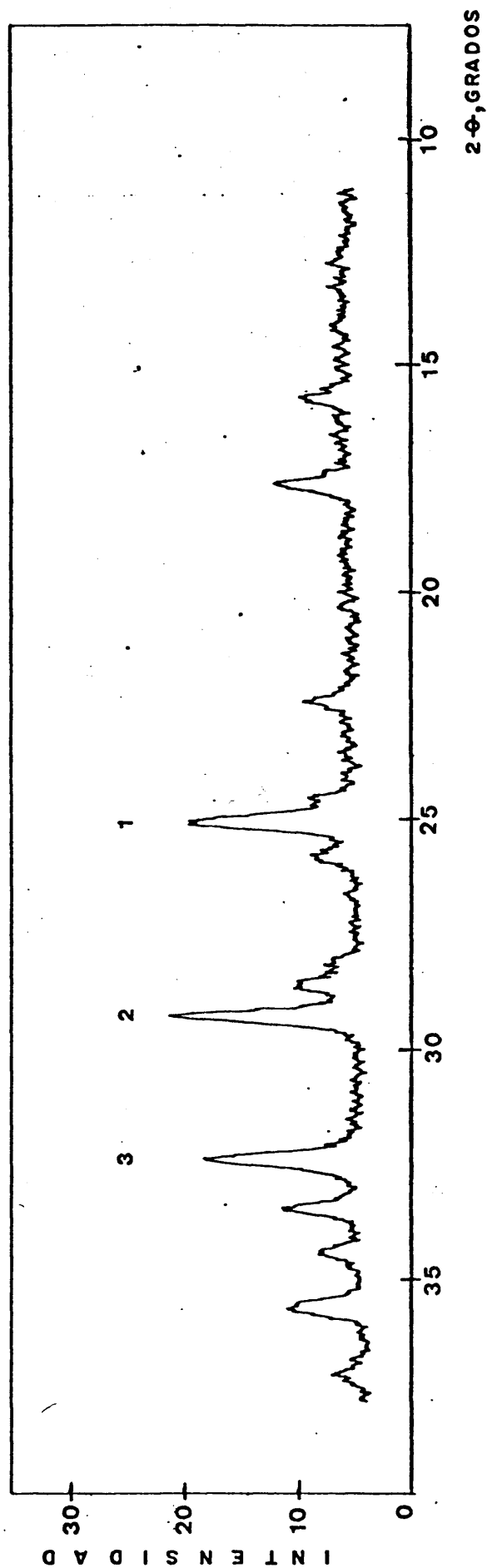
S₃Sb₂ OBTENIDO CON TIOACETAMIDA EN MEDIO CIH 1N. SECADO A 180-185°C.

Tiempo de secado: 2 min. 30 seg.



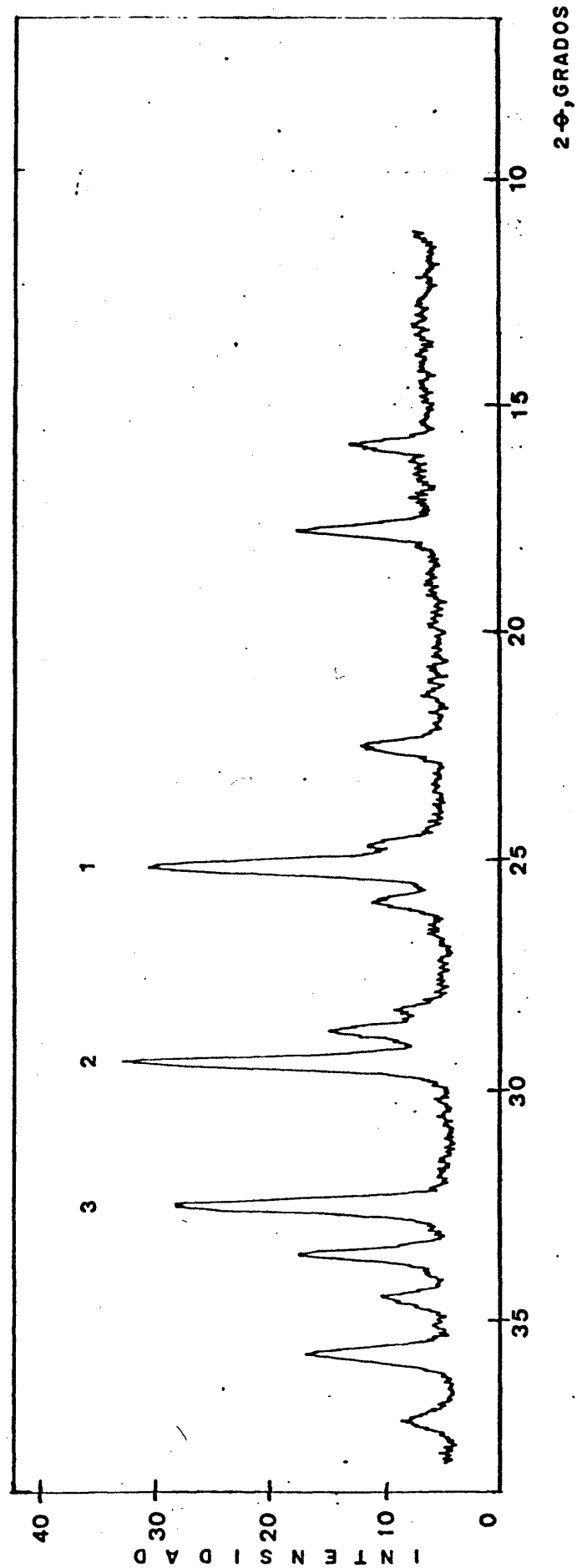
S₃Sb₂ OBTENIDO CON TIOACETAMIDA EN MEDIO CIH 1N. SECADO A 180-185°C.

Tiempo de secado: 5 minutos.



S₃Sb₂ OBTENIDO CON TIOACETAMIDA EN MEDIO CIH 1N. SECADO A 180-185° C.

Tiempo de secado: 10 minutos



S₃Sb₂ OBTENIDO CON TIOACETAMIDA EN MEDIO CIH 1N. SECADO A 180-185°C.

Tiempo de secado: 20 minutos.

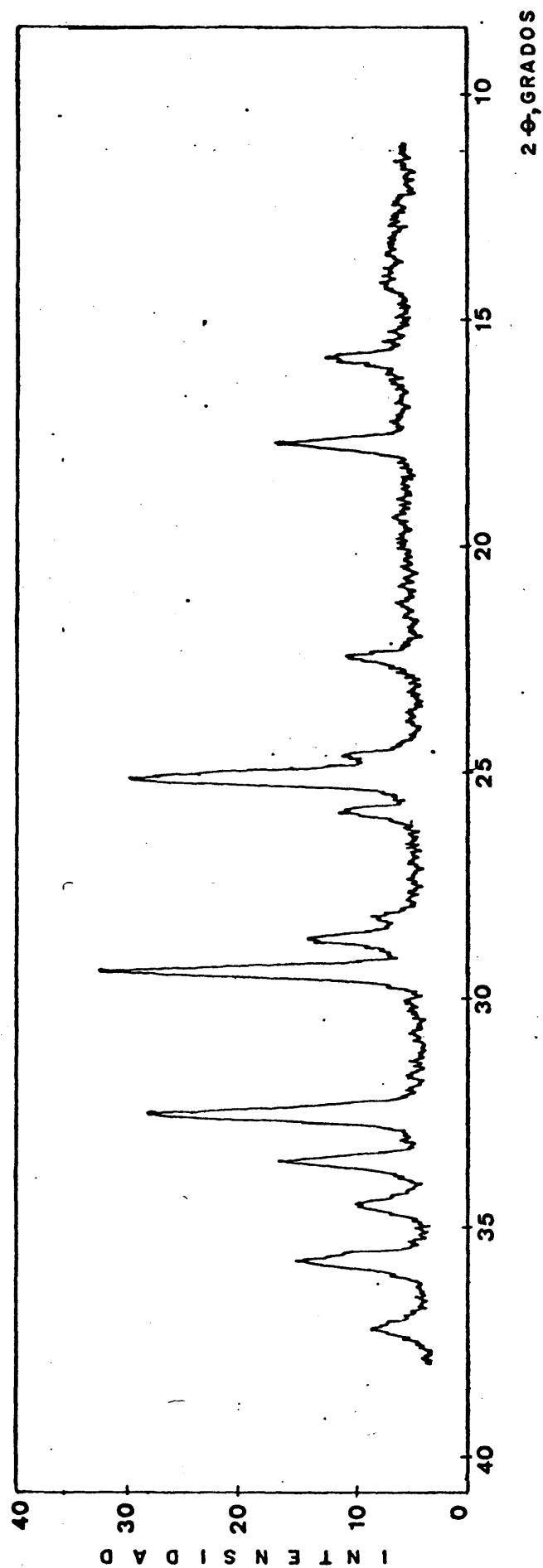


TABLA L

Difractograma Intervalo angular (11°-38°)	Pico nº	Fracción de cristalinidad
Fig. Nº 41	1	0.158
	2	0.173
	3	0.146
Fig. Nº 42	1	0.153
	2	0.171
	3	0.143

TABLA LI
Medida de Intensidades

Muestra	Concentración de ácido en ClH	A imp/s a 31.5°	B imp/s a 33.16°	C (área) impulsos $\frac{A+B}{2} \cdot 400$	D (área) impulsos 31.5-33.16°	I _c impulsos D-C
Cara de mínima orientación	1.5 N	6.54	7.38	2784	5682	2898
	2 N	6.61	7.55	2832	5825	2993
	3 N	6.70	7.87	2914	5975	3061
Cara de máxima orientación	1.5 N	6.57	7.41	2796	5700	2904
	2 N	6.63	7.59	2844	5844	3000
	3 N	6.68	7.83	2902	5955	3053

TABLA LIII

S₃Sb₂ precipitado con TAA en medio CIH

Concen- tración en CIH N	A ₁ imp/s α 16.75°	B ₁ imp/s α 18.41°	C ₁ (área) impulsos $\frac{A_1 + B_1}{2} \cdot 400$	D ₁ (área) impulsos 16.75°-18.41°	I _{c1} impulsos D ₁ -C ₁	A ₂ imp/s α 31.5°	B ₂ imp/s α 33.16°	C ₂ (área) impulsos $\frac{A_2 + B_2}{2} \cdot 400$	D ₂ (área) impulsos 31.5°-33.16°	I _{c2} impulsos D ₂ -C ₂	I _{c1} + I _{c2} impulsos	Grado de crista- linidad %
0.5	9.75	8.42	3634	4689	1055	6.67	7.37	2808	5651	2843	3898	91.7
1	9.70	8.53	3646	4819	1173	6.65	7.63	2856	5935	3079	4252	100
1.5	9.34	8.21	3510	4602	1092	6.57	7.41	2796	5700	2904	3999	94.0
2	9.78	8.62	3680	4822	1142	6.63	7.59	2844	5844	3000	4142	97.4
3	9.85	8.52	3674	4825	1151	6.68	7.83	2902	5955	3053	4204	98.9
3.5	10.22	8.50	3744	4875	1131	6.63	7.64	2854	5879	3025	4156	97.7

- 16.1 -

TABLA LIII

S_3Sb_2 precipitado con TAA en medio SO_4H_2

Concen- tración en SO_4H_2 N	A_1 imp/s $\alpha 16.75^\circ$	B_1 imp/s $\alpha 18.41^\circ$	C_1 (área) impulsos $\frac{A_1+B_1}{2} 400$	D_1 (área) impulsos $16.75^\circ-18.41^\circ$	I_{c1} impulsos D_1-C_1	A_2 imp/s $\alpha 31.5^\circ$	B_2 imp/s $\alpha 33.16^\circ$	C_2 (área) impulsos $\frac{A_2+B_2}{2} 400$	D_2 (área) impulsos $31.5^\circ-33.16^\circ$	I_{c2} impulsos D_2-C_2	$I_{c1}+I_{c2}$ impulsos	Grado de crista- linidad %
0.5	9.50	8.33	3566	4674	1108	6.49	7.95	2888	5707	2819	3927	91.9
1	9.52	8.29	3562	4770	1208	6.71	7.83	2909	5974	3065	4273	100
1.5	9.42	8.27	3538	4734	1196	6.55	7.85	2880	5930	3050	4246	99.4
2	9.56	8.23	3558	4695	1137	6.68	7.87	2910	5832	2922	4059	95.0
3	9.55	8.44	3598	4811	1213	6.75	7.98	2946	5999	3053	4266	99.8
4	9.74	8.84	3716	4898	1182	6.73	7.51	2848	5838	2990	4172	97.6

- 162 -

TABLA LIV

S_3Sb_2 precipitado con TAA en medio ClO_4H

Concen- tración en ClO_4H N	A_1 imp/s $\alpha 16.75^\circ$	B_1 imp/s $\alpha 18.41^\circ$	C_1 (área) impulsos $\frac{A_1+B_1}{2} 400$	D_1 (área) impulsos $16.75^\circ-18.41^\circ$	I_{c1} impulsos D_1-C_1	A_2 imp/s $\alpha 31.5^\circ$	B_2 imp/s $\alpha 33.16^\circ$	C_2 (área) impulsos $\frac{A_2+B_2}{2} 400$	D_2 (área) impulsos $31.5^\circ-33.16^\circ$	I_{c2} impulsos D_2-C_2	$I_{c1}+I_{c2}$ impulsos	Grado de crista- linidad %
0.5	10.65	8.78	3886	4964	1078	7.13	8.15	3056	5963	2907	3985	92.2
1	10.45	9.14	3918	5088	1170	7.21	8.28	3098	6250	3152	4322	100
1.5	9.86	8.89	3750	4884	1134	7.08	8.15	3046	6043	2997	4131	95.6
2	10.51	9.09	3920	5022	1102	7.18	8.07	3050	5975	2925	4027	93.2
3	9.97	8.77	3748	4898	1150	7.48	8.32	3160	6174	3014	4164	96.3
4	10.53	9.02	3910	5051	1141	7.34	8.32	3132	6122	2990	4131	95.6

TABLA LV

S_3Sb_2 precipitado con TAA en medio ácido

Concen- tración en ácido	A_1 imp/s	B_1 imp/s	C_1 (área) impulsos $A_1 + B_1$ $\frac{A_1 + B_1}{2}$ 400	D_1 (área) impulsos 16.75°-18.41°	I_{c1} impulsos $D_1 - C_1$ a 31.5° a 33.16°	A_2 imp/s	B_2 imp/s	C_2 (área) impulsos $A_2 + B_2$ $\frac{A_2 + B_2}{2}$ 400	D_2 (área) impulsos 31.5°-33.16°	I_{c2} impulsos $D_2 - C_2$	$I_{c1} + I_{c2}$ impulsos	Grado de crista- linidad %
N	a 16.75°	a 18.41°										
I en ClH	9.44	8.26	3540	4725	1185	6.69	7.52	2842	5705	2863	4048	100
I en SO_4H_2	9.45	8.24	3538	4689	1151	6.36	7.44	2760	5594	2834	3985	98.4
I en ClO_4H	9.50	8.21	3542	4661	1119	6.40	7.67	2814	5549	2735	3854	95.2

V.1.5. Espectroscopía de Infrarrojo

Se utiliza esta técnica a fin de detectar la posible presencia de sulfatos, sulfitos y carbonatos, en los precipitados del S_3Sb_2 obtenido con la tioacetamida en los medios ClH , SO_4H_2 y ClO_4H , seleccionando la concentración 1N. También se considera el precipitado del S_3Sb_2 obtenido por el Método Clásico del sulfhídrico. Todos los precipitados se lavaron con agua destilada y se secaron a $180^\circ-185^\circ C$.

Como es sabido, las vibraciones de tensión características de sulfatos son $1210-1040$, $1030-960$ y $680-570\text{ cm}^{-1}$; para los sulfitos son $1090-990$, $660-615$ y $525-470\text{ cm}^{-1}$ y para los carbonatos, $1530-1320$, $1110-1040$, $890-800$ y $745-670\text{ cm}^{-1}$.

Aparato

Las medidas se han efectuado en un Espectrógrafo de Infrarrojo Perkin Elmer, modelo 325, fijando las mismas condiciones de trabajo descritas en el estudio del arsénico (pág. 77).

Procedimiento

Las muestras se han preparado en forma de pastillas de bromuro potásico conteniendo 1 mg del S_3Sb_2 precipitado, por 300 mg de bromuro; las pastillas se obtienen a una presión de 10 Toneladas (2 minutos de vacío y 3 minutos de presión). En todos los casos se ha realizado un barrido desde 4000 a 200 cm^{-1} .

Reactivos

Bromuro potásico (Merck).

Sulfuro de antimonio precipitado con tioacetamida en medio ClH 1N, secado a 180°-185°C.

El espectrograma correspondiente presenta una transmitancia creciente en la zona 4000 a 400 cm^{-1} , y un mínimo característico de sulfuros a 335 cm^{-1} (Fig. nº 43). Como puede observarse, no aparecen bandas características de sulfatos, sulfitos y carbonatos.

Sulfuro de antimonio precipitado con tioacetamida en medio SO_4H_2 1N, secado a 180°-185°C.

La Fig. nº 44, presenta el espectro correspondiente al S_3Sb_2 en medio SO_4H_2 1N, en el cual no se observan los mínimos característicos de las bandas de sulfatos, sulfitos y carbonatos. Apareciendo, como en el caso del medio ClH, una transmitancia creciente en la zona 4000 a 400 cm^{-1} , así como un mínimo característico del sulfuro a 335 cm^{-1} .

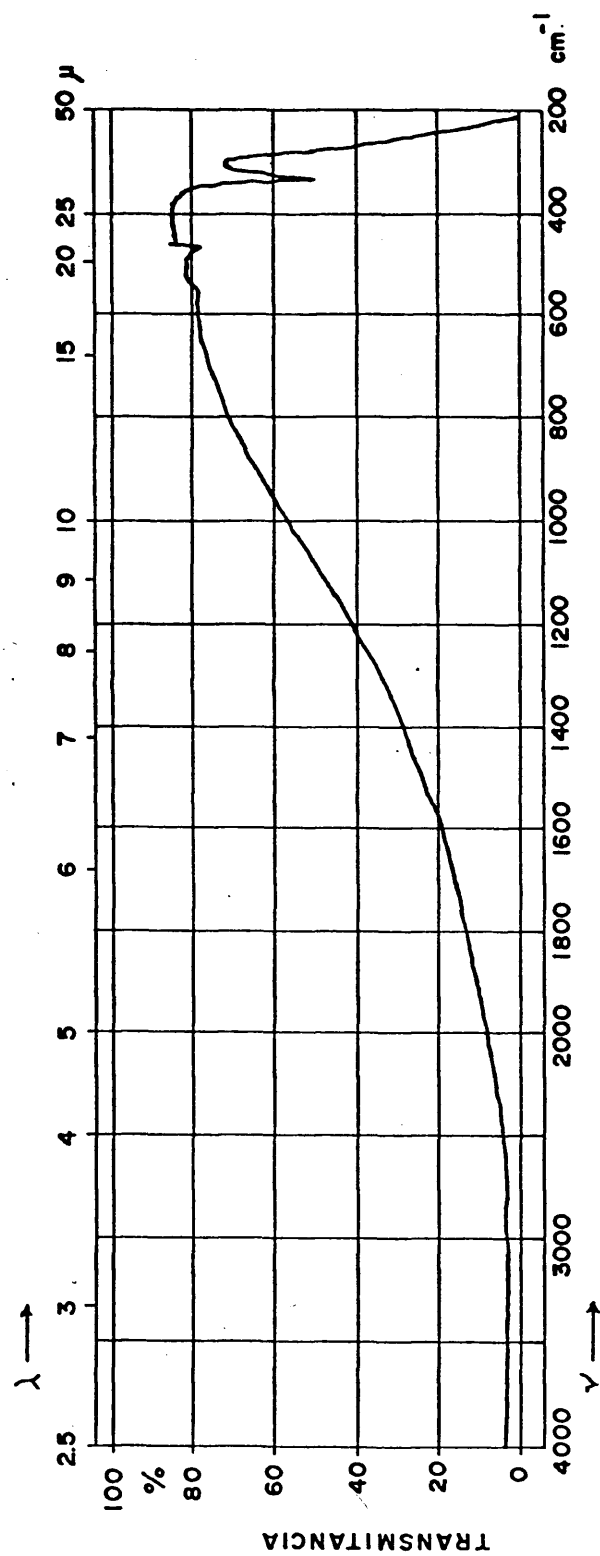
Sulfuro de antimonio precipitado con tioacetamida en medio ClO_4H 1N, secado a 180°-185°C.

La Fig. nº 45, muestra un espectrograma con características similares a los obtenidos en el caso del medio ClH y SO_4H_2 ; presentando, también, una transmitancia creciente en la zona 4000 a 400 cm^{-1} y un pico característico de sulfuros a 335 cm^{-1} .

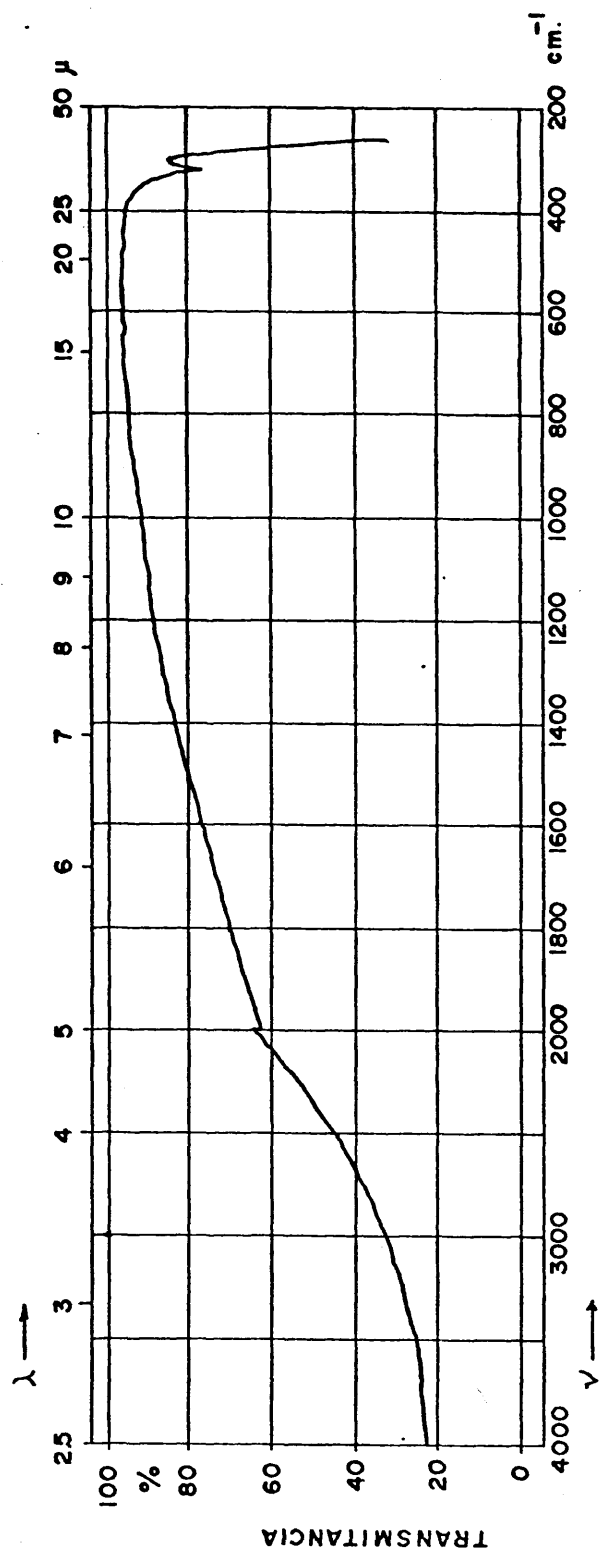
Sulfuro de antimonio precipitado por el Método Clásico con SH_2 y secado a $180^\circ\text{--}185^\circ\text{C}$

La Fig. nº 46, muestra un espectro análogo a los de los sulfuros de antimonio precipitados con tioacetamida, observando que la muestra no contiene sulfatos, sulfuros ni carbonatos. Asimismo, aparece una transmitancia creciente de 4000 a 400 cm^{-1} y la banda correspondiente a los sulfuros a 335 cm^{-1} .

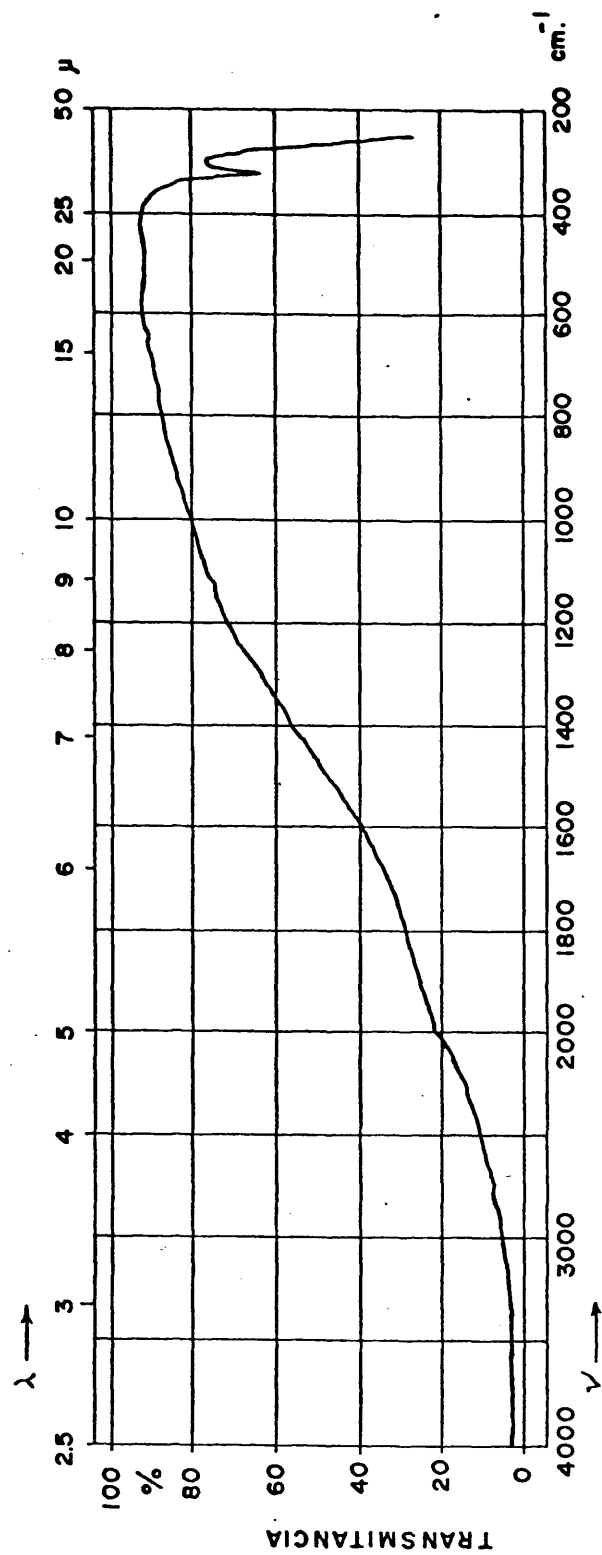
S₃ Sb₂ OBTENIDO CON TIOACETAMIDA EN MEDIO ACIDO CLORHIDRICO 1N.



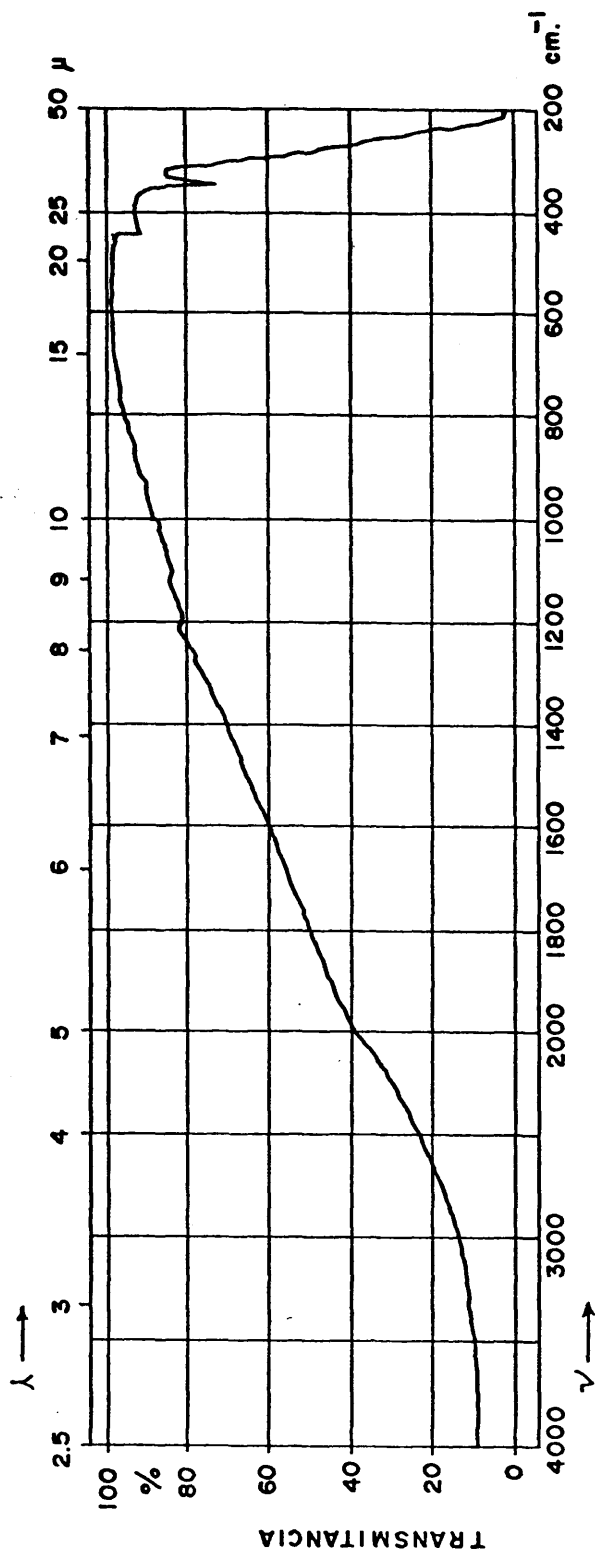
S₃ Sb₂ OBTENIDO CON TIOACETAMIDA EN MEDIO SO₄H₂ 1N.



S₃Sb₂ OBTENIDO CON TIOACETAMIDA EN MEDIO ClO₄H 1N.



S₃ Sb₂ OBTENIDO POR EL METODO CLASICO DEL SH₂.



V.2. Métodos para la separación y determinación del Antimonio. Estudio Estadístico.

V.2.1. Medio ácido clorhídrico

Estudiados los tiempos mínimos para la precipitación del antimonio como sulfuro con la tioacetamida y, teniendo en cuenta las diferentes concentraciones de ácido y distintas cantidades de antimonio en el intervalo 3.37 a 67.44 mg, se eligen como condiciones de trabajo las siguientes:

Cantidad de antimonio: Variable en el intervalo 3.37 a 67.44 mg.

Acidez en clorhídrico: 1N

Volumen final: 50 ml

Cantidad de tioacetamida: Un exceso doble de la cantidad teórica para precipitar el antimonio en forma de S_3Sb_2 .

Temperatura: Calentamiento en baño de agua hirviendo durante 10 minutos (7 minutos más del mínimo correspondiente).

El precipitado se filtra por placa filtrante de vidrio Pyrex-4, previamente seca a 200°C y tarada a peso constante. Se lava con agua destilada y se mantiene en la estufa durante dos horas a 180°C. El producto se pesa como S_3Sb_2 hasta peso constante.

Estudio estadístico.

Teniendo en cuenta las condiciones de trabajo anteriormente seleccionadas, se realizan una serie de experimentos con diferentes cantidades de antimonio, cuyos resultados, se presentan en las tablas LVI, LVII, LVIII, LIX y LX; en todas ellas se observa una desviación típica inferior a 0.17, justificando la validez del método dentro del intervalo de antimonio anteriormente considerado.

TABLA LVI

Estudio estadístico

Antimonio presente en todos los casos: 3.37 mg

Medio ácido: 1N en ClH

Antimonio encontrado	Diferencias	
	mg	%
3.23	- 0.14	- 4.1
3.49	+ 0.12	+ 3.5
3.52	+ 0.15	+ 4.4
3.18	- 0.19	- 5.6
3.56	+ 0.19	+ 5.6
3.14	- 0.23	- 6.8
3.15	- 0.22	- 6.5
3.39	+ 0.02	+ 0.7
3.34	- 0.03	- 1.0
3.19	- 0.17	- 5.0

$$\sigma = 0.16$$

$$\% \sigma = 4.8$$

Error medio: 4.3%

TABLA LVII

Estudio estadístico

Antimonio presente en todos los casos: 8.43 mg

Medio ácido: 1N en ClH

Antimonio encontrado mg	Diferencias	
	mg	%
8.48	+ 0.05	+ 0.6
8.55	+ 0.12	+ 1.4
8.21	- 0.22	- 2.6
8.60	+ 0.17	+ 2.0
8.32	- 0.11	- 1.3
8.40	- 0.03	- 0.4
8.23	- 0.20	- 2.4
8.64	+ 0.21	+ 2.5
8.58	+ 0.15	+ 1.8
8.29	- 0.14	- 1.7

$$\sigma = 0.16$$

$$\% \sigma = 1.9$$

$$\text{Error medio} = 1.7\%$$

TABLA LVIII

Estudio estadístico

Antimonio presente en todos los casos: 16.86 mg

Medio ácido: 1N en ClH

Antimonio encontrado mg	Diferencias	
	mg	%
16.69	- 0.17	- 1.01
17.01	+ 0.15	+ 0.88
16.84	- 0.02	- 0.12
16.78	- 0.08	- 0.47
16.74	- 0.12	- 0.71
17.02	+ 0.16	+ 0.94
17.07	+ 0.21	+ 1.24
16.88	+ 0.02	+ 0.12
16.67	- 0.19	- 1.12
16.72	- 0.14	- 0.82

$$\sigma = 0.15$$

$$\% \sigma = 0.88$$

$$\text{Error medio} = 0.74\%$$

TABLA LIX

Estudio estadístico

Antimonio presente en todos los casos: 33.72 mg

Medio ácido: 1N en ClH

Antimonio encontrado mg	Diferencias	
	mg	%
33.79	+ 0.07	+ 0.21
33.58	- 0.14	- 0.41
33.58	- 0.14	- 0.41
33.81	+ 0.09	+ 0.26
33.89	+ 0.17	+ 0.50
33.92	+ 0.20	+ 0.59
33.58	- 0.14	- 0.41
33.87	+ 0.15	+ 0.44
33.81	+ 0.09	+ 0.26
33.69	- 0.03	- 0.09

$$\sigma = 0.13$$

$$\% \sigma = 0.38$$

Error medio = 0.36 %

TABLA LX

Estudio estadístico

Antimonio presente en todos los casos: 67.44 mg

Medio ácido: 1N en CIH

Antimonio encontrado mg	Diferencias	
	mg	%
67.32	- 0.12	- 0.18
67.37	- 0.07	- 0.10
67.39	- 0.05	- 0.07
67.60	+ 0.16	+ 0.24
67.32	- 0.12	- 0.18
67.64	+ 0.20	+ 0.30
67.58	+ 0.14	+ 0.21
67.58	+ 0.14	+ 0.21
67.44	+ 0.00	+ 0.00
67.59	+ 0.15	+ 0.22

$$\sigma = 0.13$$

$$\% \sigma = 0.19$$

$$\text{Error medio} = 0.17 \%$$

V.2.2. Medio ácido sulfúrico.

Se han elegido como condiciones de trabajo las siguientes:

Cantidad de antimonio: Variable en el intervalo 3.37 a 67.44 mg.

Acidez en sulfúrico: 1N

Volumen final: 50 ml

Cantidad de tioacetamida: Un exceso doble de la cantidad teórica para precipitar el antimonio en forma de S_3Sb_2 .

Temperatura: Calentamiento en baño de agua hirviendo durante 10 minutos (6 minutos más del mínimo correspondiente).

Para la filtración se emplean placas Pyrex-4 de vidrio previamente calentadas a 200°C y taradas a peso constante.

El precipitado, una vez lavado con agua destilada, se mantiene en una estufa a 180°C. El producto se pesa como S_3Sb_2 hasta peso constante.

Estudio estadístico.

Las tablas LXI a LXV, ambas inclusive, presentan los resultados obtenidos considerando las condiciones anteriormente señaladas, que nos permiten comprobar la validez del método dentro del intervalo de antimonio fijado, 3.37 a 67.44 mg. En todos los casos, las desviaciones típicas son inferiores a 0.20.

TABLA LXI

Estudio estadístico

Antimonio presente en todos los casos: 3.37 mg

Medio ácido: 1N en SO_4H_2

Antimonio encontrado mg	Diferencias	
	mg	%
3.18	- 0.19	- 5.6
3.50	+ 0.13	+ 3.8
3.14	- 0.23	- 6.8
3.58	+ 0.21	+ 6.2
3.57	+ 0.20	+ 5.9
3.12	- 0.25	- 7.4
3.42	+ 0.05	+ 1.5
3.59	+ 0.22	+ 6.5
3.24	- 0.13	- 3.8
3.35	- 0.02	- 0.6

$$\sigma = 0.19$$

$$\% \sigma = 5.6$$

Error medio = 4.8%

TABLA LXII

Estudio estadístico

Antimonio presente en todos los casos: 8.43 mg

Medio ácido: 1N en SO_4H_2

Antimonio encontrado mg	Diferencias	
	mg	%
8.35	- 0.08	- 1.0
8.65	+ 0.22	+ 2.6
8.28	- 0.15	- 1.8
8.36	- 0.07	- 0.9
8.52	+ 0.09	+ 1.1
8.43	0.00	0.0
8.45	+ 0.02	+ 0.2
8.45	+ 0.02	+ 0.2
8.22	- 0.21	- 2.5
8.20	- 0.23	- 2.7

$$\sigma = 0.14$$

Error medio = 1.3%

$$\% \sigma = 1.6$$

TABLA LXIII

Estudio estadístico

Antimonio presente en todos los casos: 16.86 mg

Medio ácido: 1N en SO_4H_2

Antimonio encontrado mg	Diferencias	
	mg	%
16.96	+ 0.10	+ 0.59
16.62	- 0.24	- 1.42
16.80	- 0.06	- 0.35
16.84	- 0.02	- 0.12
17.01	+ 0.15	+ 0.88
17.06	+ 0.20	+ 1.19
16.72	- 0.14	- 0.82
16.77	- 0.09	- 0.53
16.98	+ 0.12	+ 0.71
17.04	+ 0.18	+ 1.07

$$\sigma = 0.15$$

$$\% \sigma = 0.88$$

$$\text{Error medio} = 0.77\%$$

TABLA LXIV

Estudio estadístico

Antimonio presente en todos los casos: 33.72 mg

Medio ácido: 1N en SO_4H_2

Antimonio encontrado mg	Diferencias	
	mg	%
33.72	0.00	0.00
33.81	+ 0.09	+ 0.26
33.89	+ 0.17	+ 0.50
33.58	- 0.14	- 0.41
33.57	- 0.15	- 0.44
33.63	- 0.09	- 0.26
33.79	+ 0.07	+ 0.21
33.50	- 0.22	- 0.65
33.53	- 0.19	- 0.56
33.87	+ 0.15	+ 0.44

$$\sigma = 0.15$$

$$\% \sigma = 0.44$$

$$\text{Error medio} = 0.38 \%$$

TABLA LXV

Estudio estadístico

Antimonio presente en todos los casos: 67.44 mg

Medio ácido: 1N en SO_4H_2

Antimonio encontrado mg	Diferencias	
	mg	%
67.25	- 0.19	- 0.28
67.47	+ 0.03	+ 0.04
67.65	+ 0.21	+ 0.31
67.64	+ 0.20	+ 0.30
67.40	- 0.04	- 0.06
67.35	- 0.09	- 0.13
67.44	0.00	0.00
67.30	- 0.14	- 0.21
67.67	+ 0.23	+ 0.34
67.38	- 0.06	- 0.09

$$\sigma = 0.15$$

$$\% \sigma = 0.22$$

$$\text{Error medio} = 0.18\%$$

V.2.3. Medio ácido perclórico.

Las condiciones de trabajo elegidas son:

Cantidad de antimonio: Variable en el intervalo 3.37 a 67.44 mg.

Acidez en perclórico: 1N

Volumen final: 50 ml

Cantidad de tioacetamida: Un exceso doble de la cantidad teórica para precipitar el antimonio en forma de S_3Sb_2 .

Temperatura: Calentamiento en baño de agua hirviendo durante 15 minutos (5 minutos más del mínimo correspondiente).

El precipitado se filtra por placa filtrante de vidrio Pyrex-4, previamente seca a 200°C y tarada a peso constante. Se lava con agua destilada y se mantiene en la estufa durante dos horas a 180°C. El producto se pesa como S_3Sb_2 hasta peso constante.

Estudio estadístico.

Los resultados obtenidos se muestran en las tablas LXVI a LXX, ambas inclusive, y nos indican la validez del método para determinar cantidades de antimonio dentro del mencionado intervalo, 3.37 a 67.44 mg. Las desviaciones típicas son, en todos los casos, inferiores a 0.18.

TABLA LXVI

Estudio estadístico

Antimonio presente en todos los casos: 3.37 mg

Medio ácido: 1N en ClO_4H

Antimonio encontrado mg	Diferencias	
	mg	%
3.42	+ 0.05	+ 1.5
3.18	- 0.19	- 5.6
3.19	- 0.18	- 5.3
3.56	+ 0.19	+ 5.6
3.20	- 0.17	- 5.0
3.59	+ 0.22	+ 6.5
3.44	+ 0.07	+ 2.1
3.22	- 0.15	- 4.4
3.26	- 0.11	- 3.2
3.56	+ 0.19	+ 5.6

$$\sigma = 0.17$$

$$\% \sigma = 5.0$$

Error medio = 4.5%

TABLA LXVII

Estudio estadístico

Antimonio presente en todos los casos: 8.43 mg

Medio ácido: 1N en ClO_4H

Antimonio encontrado mg	Diferencias	
	mg	%
8.27	- 0.16	- 1.9
8.40	- 0.03	- 0.4
8.57	+ 0.14	+ 1.7
8.64	+ 0.21	+ 2.5
8.20	- 0.23	- 2.7
8.41	- 0.02	- 0.2
8.35	- 0.08	- 1.0
8.60	+ 0.17	+ 2.0
8.28	- 0.15	- 1.8
8.23	- 0.20	- 2.4

$$\sigma = 0.16$$

$$\% \sigma = 1.9$$

$$\text{Error medio} = 1.7\%$$

TABLA LXVIII

Estudio estadístico

Antimonio presente en todos los casos: 16.86 mg

Medio ácido: 1N en ClO_4H

Antimonio encontrado mg	Diferencias	
	mg	%
17.09	+ 0.23	+ 1.36
16.82	- 0.04	- 0.24
16.69	- 0.17	- 1.01
16.86	0.00	0.00
17.04	+ 0.18	+ 1.06
16.77	- 0.09	- 0.53
16.79	- 0.07	- 0.41
16.98	+ 0.12	+ 0.71
17.07	+ 0.21	+ 1.24
16.70	- 0.16	- 0.94

$$\sigma = 0.15$$

$$\% \sigma = 0.90$$

$$\text{Error medio} = 0.75\%$$

TABLA LXIX

Estudio estadístico

Antimonio presente en todos los casos: 33.72 mg

Medio ácido: 1N en ClO_4H

Antimonio encontrado mg	Diferencias	
	mg	%
33.74	+ 0.02	+ 0.06
33.49	- 0.23	- 0.68
33.68	- 0.04	- 0.12
33.89	+ 0.17	+ 0.50
33.58	- 0.14	- 0.41
33.80	+ 0.08	+ 0.24
33.51	- 0.21	- 0.62
33.96	+ 0.24	+ 0.71
33.75	+ 0.03	+ 0.09
33.57	- 0.15	- 0.44

$$\sigma = 0.16$$

$$\% \sigma = 0.47$$

$$\text{Error medio} = 0.39\%$$

TABLA LXX

Estudio estadístico

Antimonio presente en todos los casos: 67.44 mg

Medio ácido: 1N en ClO_4H

Antimonio encontrado mg	Diferencias	
	mg	%
67.38	- 0.06	- 0.09
67.30	- 0.14	- 0.21
67.23	- 0.21	- 0.31
67.44	0.00	0.00
67.47	+ 0.03	+ 0.04
67.35	+ 0.09	+ 0.13
67.59	+ 0.15	+ 0.22
67.25	- 0.19	- 0.28
67.27	- 0.17	- 0.25
67.56	+ 0.12	+ 0.18

$$\sigma = 0.13$$

$$\% \sigma = 0.19$$

$$\text{Error medio} = 0.17 \%$$

VI — PRECIPITACION CUANTITATIVA DE LOS SULFUROS
DE ARSENICO Y ANTIMONIO SIMULTANEAMENTE
CON LA TIOACETAMIDA.

VI. Precipitación cuantitativa de los sulfuros de arsénico y antimonio simultáneamente con la tioacetamida.

Una vez estudiada la precipitación de los sulfuros de arsénico y antimonio con la tioacetamida, interesa su precipitación simultánea con este reactivo a fin de lograr un método que permita la separación y determinación directa de dichos elementos.

En la bibliografía aparece un trabajo (74) sobre la determinación del arsénico y antimonio en ferrotungsteno y ferrotitanio con la tioacetamida; pero el procedimiento que siguen no es directo, es decir, precipitan el arsénico y antimonio, independientemente, utilizando para cada caso cobre y mercurio, respectivamente, como coprecipitantes, y seguidamente hacen su valoración por espectrofotometría. Además utilizan grandes cantidades de tioacetamida y no indican el tiempo mínimo para la reacción.

Son también muy conocidos los procedimientos clásicos (97), (98) y (99) para la separación de los sulfuros de arsénico y antimonio precipitados con el ácido sulfhídrico, ya basados en la fácil solubilidad del sulfuro de antimonio en el ácido clorhídrico concentrado e insolubilidad del sulfuro de arsénico, o bien por la solubilidad del sulfuro de arsénico en soluciones de carbonato amónico saturado e insolubilidad del sulfuro de antimonio; pero ambos procedimientos resultan bastante engorrosos y poco precisos.

En nuestro estudio se considera, en primer lugar, la precipitación simultánea de los sulfuros de arsénico y antimonio en los medios ClH , SO_4H_2 y ClO_4H , bajo las condiciones óptimas encontradas anteriormente. Se estudia, luego, la separación y determinación del arsénico y antimonio, por eliminación del S_3As_2 calcinando el precipitado a 850°C . El residuo se pesa como Sb_2O_4 , pudiendo, así, calcular fácilmente las cantidades de As y Sb presentes en la solución problema.

Reactivos.

Se utilizan las mismas soluciones tipo de As (III) y Sb (III) descritas en sus respectivos estudios, así como todos los reactivos necesarios, allí mencionados.

Indicador: Fenolftaleína en solución alcohólica al 0.1%.

Modo Operatorio

El modo operatorio es también semejante a los descritos en los anteriores estudios páginas 31 y 103, utilizando una solución problema mezcla de partes alícuotas de las respectivas soluciones tipo de arsénico y antimonio. Esta solución se neutraliza con NH_4OH utilizando fenolftaleína como indicador. A continuación se prepara el medio ácido a una concentración determinada, dentro del intervalo óptimo 0.5-2N. Se añade la cantidad de tioacetamida (sol. al 1%) calculada por un exceso doble de la cantidad teórica para la precipitación cuantitativa del As y Sb presentes. La solución problema así preparada, en un matraz erlenmeyer con tapón esmerilado, se calienta con la debida protección en un baño de agua hirviendo durante el tiempo que corresponda a la concentración del medio ácido empleado; para 1N en cualquier medio, por ej., son suficientes 30 minutos para la total precipitación del sulfuro.

El precipitado se filtra por crisol de placa filtrante (Staatlich Berlín 3A3) previamente calcinado a 950°C hasta peso constante. Una vez lavado el precipitado con agua destilada se mantiene en la estufa a $180^\circ\text{--}185^\circ\text{C}$ durante 2 horas, aproximadamente, hasta peso constante; con lo cual se tiene el peso suma de los dos sulfuros de arsénico y antimonio precipitados. A continuación se calcina el precipitado a 850°C , también a peso constante, cuyo residuo se pesa como Sb_2O_4 . Con este peso y el anterior de los sulfuros, se calcula las cantidades de arsénico y antimonio del problema en cuestión.

Resultados y Discusión

Se realizan experimentos con cantidades de arsénico y antimonio que guardan entre sí proporciones semejantes a las que más frecuentemente se encuentran en aleaciones de tipo industrial (de 0.05 a 0.2% de As y de 0.01 a 0.50% de Sb). Así, hemos considerado los intervalos de 2.88-11.52 mg para el arsénico y 3.37-33.72 mg para el antimonio. Se selecciona para todos los medios ácidos la concentración 1N.

Medio ácido clorhídrico

Se realizan experimentos preliminares fijando la cantidad de arsénico a 2.88 mg y variando la de antimonio de 3.37 a 33.72 mg. Preparada la solución problema en un medio 1N en ClH y con la correspondiente cantidad de tioacetamida, se calienta durante 30 minutos en el baño de agua hirviendo. Una vez filtrados los precipitados y lavados con agua destilada, se comprobó ausencia de As y Sb en el líquido filtrado. Los precipitados se secaron a 180°-185°C durante 2 horas a peso constante. Los resultados obtenidos (tabla LXXI) muestran la cuantitatividad de la reacción.

Se continúa con estos experimentos preliminares para la separación de arsénico y antimonio. Se utiliza primero el método clásico de disolver el sulfuro de arsénico en una solución saturada de carbonato amónico y pesar el residuo insoluble como sulfuro de antimonio después de secarlo a 180°-185°C. Los resultados no han sido satisfactorios, como puede observarse en la tabla LXXII.

Se intenta un nuevo método de separación basándonos en los estudios termogravimétricos de ambos sulfuros. Así, a partir de la mezcla de sulfuros ya obtenida cuantitativamente, se calcina a 850°C y se pesa el residuo como Sb_2O_4 . Todos los re-

sultados han sido cuantitativos (tabla LXXIII), pudiendo así continuar con el estudio del medio clorhídrico a fin de encontrar el tiempo mínimo para la precipitación de arsénico y antimonio con dicho reactivo, utilizando al mismo tiempo distintas proporciones de ambos cationes.

Se presenta en la tabla LXXIV una serie de resultados, siendo sólo cuantitativos los de 15 minutos de reacción en el baño de agua hirviendo. Comprobaciones con 10 minutos indican que el tiempo no ha sido suficiente; por lo que se consideran los 15 minutos como tiempo mínimo para esta precipitación. También se observa, por todos estos resultados, que el tiempo mínimo de 15 minutos es independiente de las cantidades de arsénico y antimonio presentes en la solución.

Medio ácido sulfúrico

Los experimentos en el medio sulfúrico se realizan de un modo análogo a los descritos en el clorhídrico. Se hace el medio 1N y se toma una cantidad fija de 2.88 mg de arsénico variando la de antimonio en el intervalo 3.37-33.72 mg. Se fija, además, el tiempo mínimo de 15 minutos encontrado en el estudio anterior del clorhídrico. La tabla LXXV muestra los resultados obtenidos, donde se puede observar que todos son cuantitativos en el tiempo prefijado; comprobaciones con 5 minutos menos no dan resultados satisfactorios por lo que se mantiene el mencionado tiempo de 15 minutos para los siguientes experimentos.

Se continúa con este estudio aumentando la cantidad de arsénico a 11.52 mg y considerando el mismo intervalo para el antimonio de 3.37-33.72 mg. Los resultados son todos cuantitativos en el tiempo mínimo de 15 minutos (tabla LXXV) y, como en el caso anterior del clorhídrico, es independiente de las cantidades de arsénico y antimonio presentes.

Medio ácido perclórico

Siguiendo el mismo método utilizado en los anteriores medios clorhídrico y sulfúrico, se realizan experimentos con 2.88 mg de arsénico y una cantidad de antimonio variable en el intervalo 3.37-33.72 mg. Este medio se hace, también, 1N, tomando el mismo tiempo de 15 minutos de reacción en el baño de agua hirviendo. La tabla LXXVI muestra que estos resultados no son cuantitativos; pero sí los realizados con 20 minutos de calentamiento, que también figuran en la misma tabla. El tiempo mínimo resulta ser, pues, de 20 minutos.

Se realizan, luego, experiencias con 11.52 mg de arsénico y cantidades de antimonio variables en el intervalo 3.37-33.72 mg, considerando el tiempo mínimo de 20 minutos encontrado anteriormente. En la misma tabla se muestran todos estos resultados cuantitativos, siendo el tiempo mínimo, como en los anteriores medios, independiente de las cantidades de arsénico y antimonio.

TABLA LXXI

Precipitación simultánea del As y Sb con la TAA en medio CIH 1N.

Cantidad fija de As 2.88 mg. Tiempo de reacción 30 minutos.

Antimonio presente mg	$S_3As_2 + S_3Sb_2$ teórico mg	$S_3As_2 + S_3Sb_2$ encontrado mg	Diferencia mg
3.37	9.43	9.20	- 0.23
8.43	16.49	16.46	- 0.03
16.86	28.25	28.29	+ 0.04
33.72	51.76	51.77	+ 0.01

TABLA LXXII

Acido clorhídrico 1N

Precipitación simultánea de arsénico y antimonio. Por el método clásico. Tiempo de hidrólisis 30 minutos

As presente mg	As encontrado mg	Diferencias mg	Sb presente mg	Sb encontrado mg	Diferencias mg
2.88	1.87	- 1.01	3.37	4.76	+ 1.39
2.88	1.35	- 1.53	8.43	10.05	+ 1.62
2.88	0.43	- 2.45	16.86	19.60	+ 2.74
2.88	0.75	- 2.13	33.72	35.92	+ 2.20

TABLA LXXIII

Acido clorhídrico 1N

Precipitación simultánea de arsénico y antimonio.

Tiempo de hidrólisis 30 minutos

As presente mg	As encontrado mg	Diferencias mg	Sb presente mg	Sb encontrado mg	Diferencias mg
2.88	2.67	- 0.21	3.37	3.45	+ 0.08
2.88	2.69	- 0.19	8.43	8.63	+ 0.20
2.88	2.94	+ 0.06	16.86	16.82	- 0.04
2.88	3.02	+ 0.14	33.72	33.56	- 0.16

TABLA LXXIV

Acido clorhídrico 1N

Precipitación simultánea de arsénico y antimonio con TAA

Tiempo de hidrólisis	Arsénico presente	Arsénico encontrado	Diferencias	Antimonio presente	Antimonio encontrado	Diferencias
min	mg	mg	mg	mg	mg	mg
15	2.88	2.69	- 0.19	3.37	3.57	+ 0.20
	2.88	3.11	+ 0.23	8.43	8.29	- 0.14
	2.88	2.74	- 0.14	16.86	17.09	+ 0.23
	2.88	2.63	- 0.25	33.72	33.88	+ 0.16
10	2.88	3.16	+ 0.28	3.37	2.20	- 1.17
	2.88	3.23	+ 0.35	8.43	7.52	- 0.91
	2.88	2.02	- 0.86	16.86	17.62	+ 0.76
	2.88	2.59	- 0.29	33.72	32.53	- 1.19
15	11.52	11.72	+ 0.20	3.37	3.32	- 0.05
	11.52	11.41	- 0.11	8.43	8.64	+ 0.21
	11.52	11.44	- 0.08	16.86	17.10	+ 0.24
	11.52	11.74	+ 0.22	33.72	33.63	- 0.09

TABLA LXXV

Acido sulfúrico 1N

Precipitación simultánea de arsénico y antimonio con TAA

Tiempo de hidrólisis	Arsénico presente	Arsénico encontrado	Diferencias	Antimonio presente	Antimonio encontrado	Diferencias
min	mg	mg	mg	mg	mg	mg
15	2.88	2.75	- 0.13	3.37	3.59	+ 0.22
	2.88	2.70	- 0.18	8.43	8.59	+ 0.16
	2.88	2.97	+ 0.09	16.86	16.62	- 0.24
	2.88	2.84	- 0.04	33.72	33.57	- 0.15
10	2.88	1.87	- 1.01	3.37	3.89	+ 0.52
	2.88	1.91	- 0.97	8.43	8.68	+ 0.25
	2.88	3.66	+ 0.78	16.86	15.72	- 1.14
	2.88	1.96	- 0.92	33.72	33.54	- 0.18
15	11.52	11.31	- 0.21	3.37	3.55	+ 0.18
	11.52	11.61	+ 0.09	8.43	8.29	- 0.14
	11.52	11.35	- 0.17	16.86	17.07	+ 0.21
	11.52	11.64	+ 0.12	33.72	33.53	- 0.19

TABLA LXXVI

Acido perclórico 1N

Precipitación simultánea de arsénico y antimonio con TAA

Tiempo de hidrólisis	Arsénico presente	Arsénico encontrado	Diferencias	Antimonio presente	Antimonio encontrado	Diferencias
min	mg	mg	mg	mg	mg	mg
15	2.88	1.52	- 1.36	3.37	4.32	+ 0.95
	2.88	1.99	- 0.89	8.43	8.86	+ 0.43
	2.88	3.24	+ 0.36	16.86	15.81	- 1.05
	2.88	1.86	- 1.02	33.72	34.65	+ 0.93
20	2.88	3.00	+ 0.12	3.37	3.19	- 0.18
	2.88	3.07	+ 0.19	8.43	8.32	- 0.11
	2.88	2.66	- 0.22	16.86	16.98	+ 0.12
	2.88	2.95	+ 0.07	33.72	33.49	- 0.23
20	11.52	11.46	- 0.06	3.37	3.29	- 0.08
	11.52	11.58	+ 0.06	8.43	8.21	- 0.22
	11.52	11.28	- 0.24	16.86	16.97	+ 0.11
	11.52	11.41	- 0.11	33.72	33.68	- 0.04

VI. 1. Métodos para la separación y determinación del arsénico y antimonio. Estudio estadístico.

Estudiados los tiempos mínimos para la precipitación del arsénico y antimonio con la tioacetamida en diferentes medios ácidos, se realiza una serie de determinaciones con fines estadísticos, bajo las siguientes condiciones de trabajo:

VI. 1.1. Medio ácido clorhídrico.

Cantidad de arsénico: Variable en el intervalo 2.88 a 11.5 mg

Cantidad de antimonio: Variable en el intervalo 3.37 a 33.72 mg

Acidez en clorhídrico: 1N

Volumen final: 50 ml

Cantidad de tioacetamida: Un exceso doble de la cantidad teórica para precipitar el arsénico y antimonio en forma de trisulfuros.

Temperatura: Calentamiento en baño de agua hirviendo durante 20 minutos.

El precipitado se filtra por crisol de porcelana filtrante (Staatlich Berlín 3A3), previamente seco a 950°C y tarado a peso constante. Se lava con agua destilada y se mantiene en estufa durante dos horas a 180°C hasta peso constante. El producto se pesa como $S_3As_2 + S_3Sb_2$. Se calcina, luego, este precipitado a 850°C, hasta alcanzar peso constante y el residuo obtenido se pesa como Sb_2O_4 .

Considerando las condiciones anteriormente seleccionadas se realiza una serie de experimentos con diferentes cantidades de arsénico y antimonio, cuyos resultados se presentan en las tablas LXXVII, LXXVIII, LXXIX y LXXX que permiten determinar las correspondientes desviaciones típicas justificando la validez del método, dentro de los intervalos seleccionados, con una desviación típica inferior a 0.17 para el As y 0.15 para el Sb.

TABLA LXXVII

Estudio estadístico

Arsénico presente en todos los casos: 2.88 mg

Antimonio presente en todos los casos: 3.37 mg

Medio ácido: 1N en CIH

As encontrado mg	Diferencias		Sb encontrado mg	Diferencias	
	mg	%		mg	%
2.66	- 0.22	- 7.6	3.53	+ 0.16	+ 4.7
2.69	- 0.19	- 6.6	3.57	+ 0.20	+ 5.9
2.97	+ 0.09	+ 3.1	3.41	+ 0.04	+ 1.2
2.80	- 0.08	- 2.8	3.30	- 0.07	- 2.1
3.09	+ 0.21	+ 7.2	3.27	- 0.10	- 2.9
2.70	- 0.18	- 6.2	3.42	+ 0.05	+ 1.5
2.90	+ 0.02	+ 0.7	3.48	+ 0.11	+ 3.2
3.07	+ 0.19	+ 6.6	3.22	- 0.15	- 4.4
2.67	- 0.21	- 7.2	3.46	+ 0.09	+ 2.6
2.85	- 0.03	- 1.0	3.28	- 0.09	- 2.6

$$\sigma = 0.16$$

$$\% \sigma = 5.7$$

$$\text{Error medio} = 4.9\%$$

$$\sigma = 0.12$$

$$\% \sigma = 3.5$$

$$\text{Error medio} = 3.1\%$$

TABLA LXXVIII

Estudio estadístico

Arsénico presente en todos los casos: 2.88 mg

Antimonio presente en todos los casos: 33.72 mg

Medio ácido: 1N en ClH

As encontrado mg	Diferencias		Sb encontrado mg	Diferencias	
	mg	%		mg	%
2.88	0.00	0.0	33.81	+ 0.09	+ 0.26
2.63	- 0.25	- 8.6	33.88	+ 0.16	+ 0.47
2.88	0.00	0.0	33.79	+ 0.07	+ 0.21
2.92	+ 0.04	+ 1.4	33.61	- 0.11	- 0.32
2.86	- 0.02	- 0.7	33.58	- 0.14	- 0.41
2.92	+ 0.04	+ 1.4	33.87	+ 0.15	+ 0.44
2.81	- 0.07	- 2.4	33.70	- 0.02	- 0.06
2.93	+ 0.05	+ 1.7	33.81	+ 0.09	+ 0.26
2.99	+ 0.11	+ 3.8	33.59	- 0.13	- 0.38
3.08	+ 0.20	+ 6.9	33.52	- 0.20	- 0.59

$$\sigma = 0.12$$

$$\% \sigma = 4.1$$

$$\text{Error medio} = 2.7\%$$

$$\sigma = 0.14$$

$$\% \sigma = 0.41$$

$$\text{Error medio} = 0.34\%$$

TABLA LXXIX

Estudio estadístico

Arsénico presente en todos los casos: 11.52 mg

Antimonio presente en todos los casos: 3.37 mg

Medio ácido: 1N en ClH

As encontrado mg	Diferencias		Sb encontrado mg	Diferencias	
	mg	%		mg	%
11.70	+ 0.18	+ 1.56	3.32	- 0.05	- 1.47
11.45	- 0.07	- 0.58	3.35	- 0.02	- 0.59
11.37	- 0.15	- 1.30	3.48	+ 0.11	+ 3.24
11.61	+ 0.09	+ 0.75	3.42	+ 0.05	+ 1.47
11.74	+ 0.22	+ 1.91	3.30	- 0.07	- 2.06
11.37	- 0.15	- 1.30	3.39	+ 0.02	+ 0.59
11.51	+ 0.01	+ 0.08	3.52	+ 0.15	+ 4.41
11.38	- 0.14	- 1.22	3.43	+ 0.06	+ 1.76
11.60	+ 0.08	+ 0.67	3.28	- 0.09	- 2.65
11.46	- 0.06	- 0.50	3.32	- 0.05	- 1.47

$$\sigma = 0.14$$

$$\% \sigma = 1.22$$

$$\text{Error medio} = 0.99\%$$

$$\sigma = 0.08$$

$$\% \sigma = 2.4$$

$$\text{Error medio} = 1.97\%$$

TABLA LXXX

Estudio estadístico

Arsénico presente en todos los casos: 11.52 mg

Antimonio presente en todos los casos: 33.72 mg

Medio ácido: 1N en ClH

As encontrado mg	Diferencias		Sb encontrado mg	Diferencias	
	mg	%		mg	%
11.74	+ 0.22	+ 1.91	33.63	- 0.09	- 0.26
11.39	- 0.13	- 1.13	33.81	+ 0.09	+ 0.26
11.58	+ 0.06	+ 0.50	33.83	+ 0.11	+ 0.32
11.41	- 0.11	- 0.92	33.68	- 0.04	- 0.12
11.39	- 0.13	- 1.13	33.75	+ 0.03	+ 0.09
11.70	+ 0.18	+ 1.56	33.56	- 0.16	- 0.47
11.56	+ 0.04	+ 0.33	33.84	+ 0.12	+ 0.35
11.51	- 0.01	- 0.08	33.59	- 0.13	- 0.38
11.46	- 0.06	- 0.50	33.86	+ 0.14	+ 0.41
11.64	+ 0.12	+ 1.04	33.74	+ 0.02	+ 0.06

$$\sigma = 0.13$$

$$\% \sigma = 1.13$$

$$\text{Error medio} = 0.91 \%$$

$$\sigma = 0.11$$

$$\% \sigma = 0.32$$

$$\text{Error medio} = 0.27 \%$$

VI.1.2. Medio ácido sulfúrico.

Cantidad de arsénico: Variable en el intervalo 2.88 a 11.5 mg

Cantidad de antimonio: Variable en el intervalo 3.37 a 33.72 mg

Acidez en sulfúrico: 1N

Volumen final: 50 ml

Cantidad de tioacetamida: Un exceso doble de la cantidad teórica para precipitar el arsénico y antimonio en forma de trisulfuros.

Temperatura: Calentamiento en baño de agua hirviendo durante 20 minutos.

Las restantes operaciones de filtrado, secado, etc., son exactamente igual a las del caso anterior del clorhídrico.

Las tablas LXXXI, LXXXII, LXXXIII y LXXXIV, muestran los resultados obtenidos, los cuales nos indican la validez del método para determinar arsénico y antimonio dentro de los mencionados intervalos. Las desviaciones típicas son en todos los casos inferiores a 0.14 para el As y 0.15 para el Sb.

TABLA LXXXI

Estudio estadístico

Arsénico presente en todos los casos: 2.88 mg

Antimonio presente en todos los casos: 3.37 mg

Medio ácido: 1N en SO_4H_2

As encontrado mg	Diferencias		Sb encontrado mg	Diferencias	
	mg	%		mg	%
2.75	- 0.13	- 4.5	3.59	+ 0.22	+ 6.5
2.86	- 0.02	- 0.7	3.36	- 0.01	- 0.3
2.97	+ 0.09	+ 3.1	3.44	+ 0.07	+ 2.1
2.76	- 0.12	- 4.1	3.35	- 0.02	- 0.6
2.89	+ 0.01	+ 0.3	3.28	- 0.09	- 2.6
2.97	+ 0.09	+ 3.1	3.42	+ 0.05	+ 1.5
3.03	+ 0.15	+ 5.2	3.37	0.00	0.0
2.85	- 0.03	- 1.0	3.23	- 0.14	- 4.1
2.96	+ 0.08	+ 2.8	3.19	- 0.18	- 5.3
2.71	- 0.17	- 5.9	3.57	+ 0.20	+ 5.9

$$\sigma = 0.11$$

$$\% \sigma = 3.8$$

$$\text{Error medio} = 3.1\%$$

$$\sigma = 0.13$$

$$\% \sigma = 3.8$$

$$\text{Error medio} = 2.9\%$$

TABLA LXXXII

Estudio estadístico

Arsénico presente en todos los casos: 2.88 mg

Antimonio presente en todos los casos: 33.72 mg

Medio ácido: 1N en SO_4H_2

As encontrado mg	Diferencias		Sb encontrado mg	Diferencias	
	mg	%		mg	%
2.84	- 0.04	- 1.4	33.60	- 0.12	- 0.35
2.83	- 0.05	- 1.7	33.63	- 0.09	- 0.26
2.98	+ 0.10	+ 3.4	33.77	+ 0.05	+ 0.15
3.02	+ 0.14	+ 4.8	33.51	- 0.21	- 0.62
2.78	- 0.10	- 3.4	33.68	- 0.04	- 0.12
2.90	+ 0.02	+ 0.7	33.86	+ 0.14	+ 0.41
2.68	- 0.20	- 6.9	33.88	+ 0.16	+ 0.47
3.06	+ 0.18	+ 6.2	33.64	- 0.08	- 0.24
2.95	+ 0.07	+ 2.4	33.81	+ 0.09	+ 0.26
2.71	- 0.17	- 5.9	33.95	+ 0.23	+ 0.68

$$\sigma = 0.13$$

$$\% \sigma = 4.5$$

$$\text{Error medio} = 3.7\%$$

$$\sigma = 0.14$$

$$\% \sigma = 0.41$$

$$\text{Error medio} = 0.36\%$$

TABLA LXXXIII

Estudio estadístico

Arsénico presente en todos los casos: 11.52 mg

Antimonio presente en todos los casos: 3.37 mg

Medio ácido: 1N en SO_4H_2

As encontrado mg	Diferencias		Sb encontrado mg	Diferencias	
	mg	%		mg	%
11.31	- 0.21	- 1.83	3.55	+ 0.18	+ 5.3
11.52	0.00	0.00	3.32	- 0.05	- 1.5
11.58	+ 0.06	+ 0.50	3.48	+ 0.11	+ 3.2
11.47	- 0.05	- 0.42	3.39	+ 0.02	+ 0.6
11.75	+ 0.23	+ 2.00	3.14	- 0.23	- 6.8
11.59	+ 0.07	+ 0.58	3.47	+ 0.10	+ 2.9
11.51	- 0.01	- 0.08	3.28	- 0.09	- 2.6
11.60	+ 0.08	+ 0.67	3.30	- 0.07	- 2.1
11.32	- 0.20	- 1.74	3.51	+ 0.14	+ 4.1
11.60	+ 0.08	+ 0.67	3.42	+ 0.05	+ 1.5

$$\sigma = 0.13$$

$$\% \sigma = 1.13$$

$$\text{Error medio} = 0.85\%$$

$$\sigma = 0.13$$

$$\% \sigma = 3.8$$

$$\text{Error medio} = 3.1\%$$

TABLA LXXXIV

Estudio estadístico

Arsénico presente en todos los casos: 11.52 mg

Antimonio presente en todos los casos: 33.72 mg

Medio ácido: 1N en SO_4H_2

As encontrado mg	Diferencias		Sb encontrado mg	Diferencias	
	mg	%		mg	%
11.64	+ 0.12	+ 1.00	33.53	- 0.19	- 0.56
11.56	+ 0.04	+ 0.33	33.84	+ 0.14	+ 0.41
11.45	- 0.07	- 0.58	33.68	- 0.04	- 0.12
11.30	- 0.22	- 1.91	33.89	+ 0.17	+ 0.50
11.62	+ 0.10	+ 0.83	33.51	- 0.21	- 0.62
11.47	- 0.05	- 0.42	33.62	- 0.10	- 0.29
11.59	+ 0.07	+ 0.58	33.80	+ 0.08	+ 0.24
11.73	+ 0.21	+ 1.83	33.60	- 0.12	- 0.35
11.51	- 0.01	- 0.08	33.56	- 0.16	- 0.47
11.68	+ 0.16	+ 1.39	33.54	- 0.18	- 0.53

$$\sigma = 0.13$$

$$\% \sigma = 1.12$$

Error medio = 0.90%

$$\sigma = 0.14$$

$$\% \sigma = 0.41$$

Error medio = 0.41%

VI.1.3. Medio ácido perclórico.

Cantidad de arsénico: Variable en el intervalo 2.88 a 11.52 mg

Cantidad de antimonio: Variable en el intervalo 3.37 a 33.72 mg

Acidez en perclórico: 1N

Volumen final: 50 ml

Cantidad de tioacetamida: Un exceso doble de la cantidad teórica para precipitar el arsénico y antimonio en forma de trisulfuros.

Temperatura: Calentamiento en baño de agua hirviendo durante 25 minutos.

Como en los anteriores medios, clorhídrico y sulfúrico, se siguen para este medio las mismas operaciones de filtrado, secado, etc., ya descritas.

Se presentan en las tablas LXXXV a LXXXVIII, ambas inclusive, los resultados de una serie de experimentos realizados en las condiciones anteriormente seleccionadas, que nos permite comprobar la validez del método dentro de los intervalos fijados. En todos los casos, las desviaciones típicas son inferiores a 0.15 para el As y Sb.

TABLA LXXXV

Estudio estadístico

Arsénico presente en todos los casos: 2.88 mg

Antimonio presente en todos los casos: 3.37 mg

Medio ácido: 1N en ClO_4H

As encontrado mg	Diferencias		Sb encontrado mg	Diferencias	
	mg	%		mg	%
3.00	+ 0.12	+ 4.1	3.19	- 0.18	- 5.3
2.92	+ 0.04	+ 1.4	3.43	+ 0.06	+ 1.8
2.83	- 0.05	- 1.7	3.27	- 0.10	- 2.9
2.89	+ 0.01	+ 0.3	3.52	+ 0.15	+ 4.4
3.05	+ 0.17	+ 5.9	3.15	- 0.22	- 6.5
2.77	- 0.11	- 3.8	3.34	- 0.03	- 1.0
2.65	- 0.23	- 7.9	3.47	+ 0.10	+ 2.9
2.99	+ 0.11	+ 3.8	3.22	- 0.15	- 4.4
3.02	+ 0.14	+ 4.8	3.37	0.00	0.0
2.75	- 0.13	- 4.5	3.36	- 0.01	- 0.3

$$\sigma = 0.13$$

$$\% \sigma = 4.5$$

$$\text{Error medio} = 3.8\%$$

$$\sigma = 0.12$$

$$\% \sigma = 3.6$$

$$\text{Error medio} = 3.0\%$$

TABLA LXXXVI

Estudio estadístico

Arsénico presente en todos los casos: 2.88 mg

Antimonio presente en todos los casos: 33.72 mg

Medio ácido: 1N en ClO_4H

As encontrado mg	Diferencias		Sb encontrado mg	Diferencias	
	mg	%		mg	%
2.95	+ 0.07	+ 2.4	33.49	- 0.23	- 0.68
3.03	+ 0.15	+ 5.2	33.72	0.00	0.00
2.96	+ 0.08	+ 2.8	33.71	+ 0.09	+ 0.26
2.85	- 0.03	- 1.0	33.59	- 0.13	- 0.38
2.88	0.00	0.0	33.65	- 0.07	- 0.21
2.98	+ 0.10	+ 3.4	33.70	- 0.02	- 0.06
2.97	+ 0.09	+ 3.1	33.74	+ 0.02	+ 0.06
2.87	- 0.01	- 0.3	33.57	- 0.15	- 0.44
2.81	- 0.07	- 2.4	33.86	+ 0.14	+ 0.41
2.76	- 0.12	- 4.1	33.68	- 0.04	- 0.12

$$\sigma = 0.09$$

$$\% \sigma = 3.1$$

$$\text{Error medio} = 2.5\%$$

$$\sigma = 0.10$$

$$\% \sigma = 0.30$$

$$\text{Error medio} = 0.26\%$$

TABLA LXXXVII

Estudio estadístico

Arsénico presente en todos los casos: 11.52 mg

Antimonio presente en todos los casos: 3.37 mg

Medio ácido: 1N en ClO_4H

As encontrado mg	Diferencias		Sb encontrado mg	Diferencias	
	mg	%		mg	%
11.49	- 0.03	- 0.25	3.23	- 0.14	- 4.1
11.50	- 0.02	- 0.17	3.25	- 0.12	- 3.6
11.66	+ 0.14	+ 1.22	3.37	0.00	0.0
11.61	+ 0.09	+ 0.75	3.42	+ 0.05	+ 1.5
11.74	+ 0.22	+ 1.91	3.21	- 0.16	- 4.7
11.32	- 0.20	- 1.74	3.59	+ 0.22	+ 6.5
11.45	- 0.07	- 0.58	3.32	- 0.05	- 1.5
11.56	+ 0.04	+ 0.33	3.49	+ 0.12	+ 3.6
11.58	+ 0.06	+ 0.50	3.17	- 0.20	- 5.9
11.30	- 0.22	- 1.91	3.50	+ 0.13	+ 3.8

$$\sigma = 0.14$$

$$\% \sigma = 1.21$$

$$\text{Error medio} = 0.94\%$$

$$\sigma = 0.14$$

$$\% \sigma = 4.2$$

$$\text{Error medio} = 3.5\%$$

TABLA LXXXVIII

Estudio estadístico

Arsénico presente en todos los casos: 11.52 mg

Antimonio presente en todos los casos: 33.72 mg

Medio ácido: 1N en ClO_4H

As encontrado mg	Diferencias		Sb encontrado mg	Diferencias	
	mg	%		mg	%
11.44	- 0.08	- 0.67	33.69	- 0.03	- 0.09
11.63	+ 0.11	+ 0.92	33.74	+ 0.02	+ 0.06
11.47	- 0.05	- 0.42	33.62	- 0.10	- 0.29
11.76	+ 0.24	+ 2.09	33.57	- 0.15	- 0.44
11.53	+ 0.01	+ 0.08	33.85	+ 0.13	+ 0.38
11.58	+ 0.06	+ 0.50	33.60	- 0.12	- 0.35
11.48	- 0.04	- 0.33	33.60	- 0.12	- 0.35
11.59	+ 0.07	+ 0.58	33.79	+ 0.07	+ 0.21
11.55	+ 0.03	+ 0.25	33.81	+ 0.09	+ 0.26
11.37	- 0.15	- 1.25	33.75	+ 0.03	+ 0.09

$$\sigma = 0.11$$

$$\% \sigma = 0.95$$

$$\text{Error medio} = 0.71\%$$

$$\sigma = 0.10$$

$$\% \sigma = 0.30$$

$$\text{Error medio} = 0.25\%$$

VII- APLICACIONES.

VII. Aplicaciones.

Al intentar una aplicación práctica de nuestro estudio de la precipitación y determinación del arsénico y antimonio con la tioacetamida en aleaciones de cobre, objetivo principal del presente trabajo, ha sido preciso considerar, en primer lugar, los elementos que más frecuentemente entran en estas aleaciones a fin de estudiar sus interferencias en el caso que precipiten con dicho reactivo en medio ácido. Para ello, hemos generalizado el problema tomando como referencia dos muestras tipo de la British Chemical Standards cuya composición figura en la tabla LXXXIX.

Un examen de la composición que presentan estas muestras prevé las interferencias debidas a Sn, Pb, Bi y Cu, porque todos ellos precipitan con la tioacetamida en medio ácido. Nuestro problema se centra, pues, en estudiar, primero, todas estas interferencias y proceder, luego, a la puesta a punto de un método aplicable a la determinación del arsénico y antimonio en bronce y otras aleaciones de cobre.

El estudio comprende dos series de experimentos:

Experimentos preliminares sobre muestras sintéticas para estudiar, principalmente, las interferencias señaladas del Sn, Pb, Bi y Cu, y

Experimentos con las muestras tipo de referencia relativos a la puesta a punto de un método aplicable a las aleaciones de cobre.

Reactivos.

Acido nítrico (Merck) de $d = 1.40$ y 65%

Acido clorhídrico (Merck) de $d = 1.19$ y 37%

Acido perclórico (Merck) de $d = 1.53$ y 60%

Acido oxálico (Merck)

Cloroformo (Merck)

Hidróxido potásico (Merck)

Dietilditiocarbamato sódico (Merck): sol. al 2%

Indicador: Fenoltaleína en solución alcohólica al 0.1%

Tioacetamida (Merck): solución acuosa al 1%

Cu electrolítico (Carlo Erba)

Sn granulado (U C B)

$(\text{NO}_3)_2 \text{Pb}$ (Merck)

$\text{AsO}_2 \text{Na}$ (Seelze-Haunover)

Sb_2O_3 (Merck)

$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Carlo Erba)

Modo de Operar

El modo de operar es exactamente igual a los descritos en los estudios anteriores empleando matraces tapados con tapón esmerilado, introducidos en un baño de agua hirviendo con la debida protección, a fin de que transcurra la hidrólisis de la tioacetamida y precipitación simultánea de los sulfuros sin pérdidas sensibles de sulfhídrico.

En cuanto a la cantidad de tioacetamida a emplear, ha surgido una ligera modificación considerando la pequeña cantidad de arsénico y antimonio presentes en la muestra, sobre todo su concentración relativa al ser preciso diluir lo suficiente para la hidrólisis del reactivo, debido a la alta concentración salina de la disolución. Teniendo, pues, en cuenta nuestro estudio anterior (pág. 33) se hace el medio 0.01M en tioacetamida, sustituyendo así la cantidad expresada por "un exceso doble de la cantidad teórica", que veníamos utilizando hasta ahora.

Con respecto a otras operaciones sobre lavado, secado y calcinación del precipitado de sulfuros, se mantiene lo descrito en la pág. 187.

Las restantes operaciones implicadas en esta precipitación y no descritas hasta ahora, son el objeto de las dos series de experimentos que se describen a continuación.

VII.1. Experimentos preliminares.

Estos experimentos se realizan con muestras sintéticas preparadas con los componentes que se indican en la tabla XC, manteniendo los elementos metálicos proporciones semejantes a las que, en general, presentan en las aleaciones objeto de estudio (tabla XCI).

Esta serie de experimentos comprende:

1º) Ataque de la muestra

Se trata de la muestra con NO_3H (1 : 1) con lo cual se precipita el SnO_3H_2

que arrastra todo el As y Sb presentes en la misma, junto con las impurezas debidas a los restantes componentes. Se filtra y lava el precipitado con NO_3H al 2%. En el líquido filtrado se comprueba ausencia de As y Sb, lo que demuestra haber quedado totalmente retenidos con el SnO_3H_2 ; como, en efecto, así se había comprobado ya, en experimentos realizados, independientemente con Sn-As y Sn-Sb, por los métodos descritos anteriormente (págs. 29 y 104).

Para la total eliminación de las impurezas que interfieren debidas al Cu, Pb y Bi, sobre todo las que provienen de componentes de alto porcentaje en la muestra, como en este caso el cobre, se recurre a la formación de los respectivos complejos con dietilditiocarbamato sódico, seguido de extracciones con cloroformo.

Es importante señalar en el ataque de la muestra, que tanto el As como el Sb son oxidados a As (V) y Sb (V) con lo cual no se complejan con el reactivo dietilditio carbamato sódico; si bien hay que tener presente para la posterior precipitación en forma de sulfuros, con la tioacetamida, que es preciso la previa reducción de estos cationes a su estado de valencia (III).

2º) Eliminación de impurezas complejando con dietilditiocarbamato sódico.

El precipitado anterior de SnO_3H_2 se disuelve con KOH diluido, con lo cual se tiene en la disolución todo el As, Sb y Sn de la muestra e impurezas de los restantes componentes. Se neutraliza la disolución con ClH_2N , utilizando fenolftaleína como indicador. A continuación se complejan las impurezas que interfieren, Cu, Pb y Bi, con 5 ml de dietilditiocarbamato sódico, tomando la disolución un color amarillo par dusco de los complejos de Cu y Bi. Seguidamente se eliminan estos complejos, junto

con el de Pb por sucesivas extracciones con cloroformo hasta obtener un líquido incoloro (100) (101).

Varios puntos han requerido especial atención en esta operación:

En primer lugar, la concentración y cantidad mínima de KOH a utilizar para disolver el SnO_3H_2 .

Se realizaron pruebas con KOH 1N, 0.5N, 0.25N y 0.1N; encontrando como la más adecuada y cantidad suficiente unos 45 ml de esta última.

Otro punto a tener en cuenta fue el pH del medio para la formación de complejos.

El pH de neutralización de la disolución alcalina frente al viraje de la fenolftaleína, 8.0-9.8, es precisamente el más adecuado para este caso. De una parte, porque entra dentro del intervalo apropiado para complejar dichas impurezas de Cu, Pb y Bi con dietilditiocarbamato sódico y, de otra, porque se evita la posible precipitación por hidrólisis del Sn y Sb si se neutraliza a un pH menor.

3º) Preparación de un medio ácido complejante para el Sn y precipitación del S_3As_2 y S_3Sb_2 .

Una vez obtenida la solución problema libre de impurezas, se continúa con estos experimentos preliminares para precipitar el As y Sb con tioacetamida en presencia del Sn que, como es sabido, precipita también con la tioacetamida en medio ácido. Fue

necesario, pues, preparar un medio ácido que, complejando el Sn, fuese, a su vez, de acidez suficiente para la hidrólisis de la tioacetamida y precipitación de los sulfuros.

Así, hemos realizado primero varias pruebas con los medios 0.1M, 0.3M, 0.5M y 1M en oxálico, pero los resultados no han sido satisfactorios, debido a que la hidrólisis de la tioacetamida transcurre muy lentamente. En 1M, por ejemplo, han sido necesarios 90 minutos para la total precipitación de los sulfuros. Además, el aspecto del precipitado es muy deficiente, no se deposita ni filtra fácilmente como ocurre con los medios ácidos minerales estudiados. No obstante, el empleo de este medio ha permitido observar la estabilidad que presenta el complejo estaño-oxálico frente a la hidrólisis de la tioacetamida.

VII.1.1. Estudio del medio ácido perclórico-oxálico.

Ante la necesidad de mejorar el medio oxálico respecto a su actividad iónica para acelerar la hidrólisis de la tioacetamida, se pensó en la adición de pequeñas cantidades de perclórico, recordando la eficacia del medio perclórico-tartárico para la hidrólisis de la tioacetamida (43). Así, antes de añadir este reactivo a la disolución problema, se hace el medio 0.1N en perclórico y 1M en oxálico. Inmediatamente se observa que la disolución incolora toma un color amarillo debido, sin duda, a la formación de los complejos del As (III) y Sb (III) con el reactivo dietilditiocarbamato sódico, existente todavía en la misma, por su utilización en el proceso anterior. Un calentamiento a ebullición durante 30 minutos se vio era suficiente para la destrucción de estos complejos, e incluso del reactivo, quedando la disolución otra vez incolora y los respectivos cationes en su estado de valencia (III).

Una vez preparado el medio complejante perclórico-oxálico para el Sn e hidrólisis de la tioacetamida, se hace 0.01M en este reactivo y se calienta en baño de agua hirviendo para la precipitación de los sulfuros. Los resultados obtenidos en una serie de experimentos (tabla XCII) muestran que son cuantitativos con 60 minutos de calentamiento; comprobaciones con 45 minutos no han sido totalmente satisfactorios.

Se ha comprobado, aparte, en experimentos realizados con otras concentraciones superiores a 0.1N en perclórico que el complejo estaño-oxálico no es estable por encima de 0.3N en dicho ácido. Por lo que se mantiene la concentración 0.1N en perclórico y 1M en oxálico, como medio óptimo para complejar el estaño e hidrólisis de la tioacetamida. Asimismo, se considera como tiempo mínimo para la precipitación de los sulfuros 60 minutos de calentamiento en el baño de agua hirviendo.

VII.2. Experimentos con las muestras tipo.

Se realizan estos experimentos siguiendo un método basado en los anteriores experimentos preliminares, según se describe a continuación.

VII.2.1. Método para la determinación del As y Sb en aleaciones de Cu.

Se consideran los siguientes procesos:

- 1º Ataque de la muestra, precipitación del SnO_3H_2 y su disolución con KOH 0.1N.
- 2º Eliminación de impurezas (Cu, Bi y Pb) con dietilditiocarbamato sódico y extracción con cloroformo.
- 3º Precipitación del S_3As_2 y S_3Sb_2 en presencia del Sn en un medio ácido complejante perclórico-oxálico.

1º) Ataque de la muestra, precipitación del SnO_3H_2 y su disolución con $\text{KOH} 0.1\text{N}$

Se trata 1 g de muestra en un vaso de 250 ml con 15 ml de NO_3H (1 : 1), se tapa el vaso con un vidrio de reloj y se calienta en un baño de arena hasta que la muestra esté totalmente atacada y se hayan expulsado los vapores nitrosos. A continuación se diluye con 150 ml de agua destilada caliente y se deja reposar a calor suave. El precipitado obtenido de SnO_3H_2 se filtra por crisol de placa filtrante Staarlich Berlín 3A3 y se lava con solución de ácido nítrico al 2%. Este precipitado, conteniendo todo el As y Sb de la muestra, junto con impurezas de otros metales, se disuelve en unos 45 ml de $\text{KOH} 0.1\text{N}$ y se filtra si es necesario.

2º) Eliminación de impurezas (Cu, Bi y Pb) con dietilditiocarbamato sódico y extracción con cloroformo.

La disolución anterior obtenida con KOH se neutraliza con $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ utilizando fenolftaleína como indicador. Se añade a un pH de 8.0-9.8, unos 5 ml de dietilditiocarbamato sódico, realizando a continuación sucesivas extracciones con cloroformo para la eliminación de los respectivos complejos de Cu, Bi y Pb; siendo suficientes unas tres o cuatro extracciones de 5 ml para que la disolución pase a incolora y quede libre de estos complejos.

3º) Precipitación del S_3As_2 y S_3Sb_2 en presencia del Sn en un medio ácido complejante perclórico-oxálico.

La disolución conteniendo el Sn, As y Sb de la muestra, libre de impurezas, se introduce en un matraz erlenmeyer y se hace 0.1N en ClO_4H y 1M en ácido oxálico,

considerando un volumen de 100 ml. Se hierve la disolución (que ahora habrá tomado un color amarillo) durante unos 30 minutos o más, hasta que quede otra vez incolora.

Una vez complejo el Sn en el medio perclórico-oxálico, al mismo tiempo que ocurre la reducción del As (V) y Sb (V) a As (III) y Sb (III), se hace también el medio 0.01M en tioacetamida, llevando a un volumen final de 100 ml con agua destilada. Se tapa el matraz con tapón esmerilado y se calienta la disolución, con la debida protección, durante 60 minutos en el baño de agua hirviendo. Las operaciones de lavado, secado y calcinado del precipitado son las descritas en el estudio anterior (pág. 187).

VII.2.2. Resultados y Discusión

Las tablas XCIII y XCIV corresponden a las determinaciones de As y Sb en las muestras tipo, Bronce y Bronce de cañón plomoso, respectivamente. Todos los resultados obtenidos están en concordancia con los porcentajes que presentan las muestras tipo según su origen, observando que los errores cometidos en cada determinación son del orden de sensibilidad de la balanza, ± 0.2 mg; lo que demuestra la aplicación de un método satisfactorio para la determinación del As y Sb en aleaciones de cobre.

Es importante en la aplicación de este método, considerar previamente los porcentajes aproximados de dichos elementos en la aleación, a fin de tomar la cantidad de muestra apropiada en relación con la exactitud y precisión de los resultados. Así, ha sido suficiente 1 g para las dos aleaciones estudiadas, pero se deberá tomar 2 ó más, para muestras que presenten porcentajes inferiores a 0.052% de As y 0.084% de Sb.

Es también importante subrayar el punto referente a la concentración y cantidad mínima de KOH a utilizar para disolver el precipitado de ácido metaestánnico; una cantidad excesiva aumentaría considerablemente la concentración salina del medio al necesitar, también, mayor cantidad de ClH para la neutralización, sobre todo en el caso de haber utilizado 2 g de muestra. En cuyo caso la hidrólisis de la tioacetamida se vería afectada sensiblemente y, en consecuencia, también el tiempo necesario para la precipitación completa de los sulfuros de As y Sb.

TABLA LXXXIX

Muestras tipo de la British Chemical Standards

Bronze No. 207/1 (Bronce) Composición:	Leaded Gunmetal No. 183/3 (Bronce de cañón plomoso) Composición:
Cu: 88.1 %	Cu: 84.5 %
Sn: 9.85 %	Sn: 6.69 %
Zn: 1.81 %	Zn: 3.25 %
Pb: 0.079 %	Pb: 3.40 %
As: 0.052 %	As: 0.15 %
Sb: 0.084 %	Sb: 0.25 %
	Ni: 1.52 %
	Bi: 0.008 %
	Fe: 0.028 %
	S: 0.19 %

TABLA XC

Muestras sintéticas (composición)

Componente	Cantidad variable	Elemento metálico	Contenido variable
	mg		mg
Cu electrolítico	825.55 - 895.38	Cu	825.55 - 895.38
Sn granulado	66.42 - 98.62	Sn	66.42 - 98.62
$(\text{NO}_3)_2 \text{Pb}$	1.21 - 55.32	Pb	0.76 - 34.61
$(\text{NO}_3)_3 \text{Bi} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	0.19 - 0.53	Bi	0.08 - 0.23
$\text{AsO}_2 \text{Na}$	0.87 - 4.14	As	0.50 - 2.39
Sb_2O_3	0.94 - 4.58	Sb	0.79 - 3.83

TABLA XCI

Muestras sintéticas (contenido en elementos metálicos)

Muestra	Cu mg	Sn mg	Pb mg	Bi mg	As mg	Sb mg	Cu %	Sn %	Pb %	Bi %	As %	Sb %
Nº 1	895.38	66.42	34.17	0.23	2.39	3.83	89.3	6.63	3.41	0.023	0.24	0.38
Nº 2	875.00	98.29	0.84	-	0.57	0.93	89.7	10.07	0.086	-	0.058	0.095
Nº 3	845.47	66.63	32.95	0.16	1.36	2.30	89.1	7.02	3.47	0.017	0.14	0.24
Nº 4	880.92	97.99	0.76	-	0.51	0.86	89.8	9.99	0.077	-	0.052	0.088
Nº 5	825.55	67.12	34.61	0.08	1.59	2.63	88.6	7.20	3.72	0.009	0.17	0.28
Nº 6	881.37	98.62	0.87	-	0.61	0.93	89.7	10.04	0.088	-	0.062	0.095
Nº 7	888.34	66.83	33.94	0.12	1.45	2.47	89.4	6.73	3.42	0.012	0.15	0.25
Nº 8	862.26	94.10	0.95	-	0.50	0.79	89.9	9.82	0.099	-	0.052	0.082
Nº 9	832.61	67.03	31.75	0.20	1.64	2.87	88.9	7.16	3.39	0.021	0.18	0.31
Nº 10	854.07	91.37	0.98	-	0.55	0.90	90.1	9.64	0.103	-	0.058	0.094

TABLA XCII

Precipitación del As y Sb en presencia del Sn. Medio ácido perclórico-oxálico
(correspondiente a las muestras sintéticas, Tabla XCI)

Muestra	Tiempo hidrólisis min	As presente mg	As encontrado mg	Diferencias mg	Sb presente mg	Sb encontrado mg	Diferencias mg
Nº 1	60	2.39	2.32	- 0.07	3.83	3.96	+ 0.13
Nº 2		0.57	0.61	+ 0.04	0.93	0.95	+ 0.02
Nº 3		1.36	1.21	- 0.15	2.30	2.48	+ 0.18
Nº 4		0.51	0.49	- 0.05	0.86	0.81	- 0.05
Nº 5		1.59	1.77	+ 0.18	2.63	2.52	- 0.11
Nº 6		0.61	0.73	+ 0.12	0.93	0.84	- 0.09
Nº 7		1.45	1.50	+ 0.05	2.47	2.54	+ 0.07
Nº 8		0.50	0.61	+ 0.11	0.79	0.61	- 0.18
Nº 9	45	1.64	1.29	- 0.35	2.87	2.39	- 0.48
Nº 10		0.55	0.27	- 0.28	0.90	0.51	- 0.39

TABLA XCIII

Bronce No. 207/1 de la B.C.S.

Determinación del As (0.052%) y Sb (0.084%) en presencia del Sn.

As presente mg	As encontrado		Sb presente mg	Sb encontrado	
	mg	%		mg	%
0.52	0.57	0.057	0.84	0.96	0.096
	0.47	0.047		0.78	0.078
	0.40	0.040		0.91	0.091
	0.54	0.054		0.88	0.088
	0.56	0.056		0.91	0.091
	0.59	0.059		0.72	0.072

Valor medio: 0.052% de As y 0.086% de Sb.

TABLA XCIV

Bronce de cañón plomoso No. 183/3 de la B.C.S.

Determinación del As (0.15%) y Sb (0.25%) en presencia del Sn.

As presente mg	As encontrado		Sb presente mg	Sb encontrado	
	mg	%		mg	%
1.50	1.33	0.13	2.50	2.66	0.27
	1.31	0.13		2.68	0.27
	1.43	0.14		2.49	0.25
	1.62	0.16		2.43	0.24
	1.66	0.17		2.34	0.23
	1.36	0.14		2.67	0.27

Valor medio: 0.14% de As y 0.26% de Sb.

CONCLUSIONES.

CONCLUSIONES

- 1) En relación con la precipitación del As con la tioacetamida, se han estudiado los medios ClH , SO_4H_2 y ClO_4H , mostrando todos ellos un comportamiento muy semejante, tanto frente a la reacción de hidrólisis de dicho reactivo como a la velocidad de precipitación del sulfuro. Se encuentra, asimismo, en todos ellos un intervalo de concentración óptima de 0.1N a 1.5N que permite obtener precipitaciones cuantitativas en menos de 15 minutos.
- 2) Se ha encontrado en el mencionado intervalo de concentración óptima, que existe proporcionalidad inversa entre tiempo y acidez. Así, conocida la concentración de ácido, en dicho intervalo, se puede saber exactamente el tiempo mínimo para la precipitación cuantitativa.
- 3) Se ha observado, también, que el tiempo mínimo para la precipitación completa del S_3As_2 es independiente de la cantidad de As, dentro del intervalo estudiado 2.9-57.6 mg y siempre que se utilice un exceso de tioacetamida doble del teórico. Para cantidades inferiores a 2.9 mg de As, sobre todo si la concentración relativa es inferior a 0.0058 % (P/V), es necesario cambiar la cantidad de tioacetamida expresada en "un exceso doble del teórico" por su concentración 0.01M en el medio.
- 4) Un estudio comparativo permite: Por Termogravimetría, conocer el intervalo óptimo de temperatura para el secado del S_3As_2 ; por Microscopía Electrónica, se pone de manifiesto la excelente nucleación y gran tamaño de partículas del sulfuro obtenido por precipitación homogénea frente al método clásico del SH_2 ; por Espectroscopía de Infrarrojo, no se observa oxidación en el primero, pero sí aparecen impurezas de sulfatos en el correspondiente al método clásico y, finalmente, por Di-

fracción de Rayos-X se demuestra que en ambos casos el precipitado de S_3As_2 es amorfo, pero con la diferencia de que existe azufre libre en el obtenido por el método clásico del SH_2 .

- 5) Por las características que presenta el S_3As_2 obtenido por precipitación homogénea, sobre todo por no presentar oxidación ni azufre libre, se ha logrado un método directo, preciso y exacto, para la determinación del As. El error cometido en cada determinación es del orden de sensibilidad de la balanza, ± 0.2 mg. Este método es aplicable tanto a disoluciones de As (III) como de As (V); siempre que en este último se realice una previa reducción con ácido sulfuroso.
- 6) El estudio de la precipitación del S_3Sb_2 con la tioacetamida revela características similares al S_3As_2 ; si bien existen diferencias en cuanto a su estructura. Se utilizan los mismos medios ClH , SO_4H_2 y ClO_4H encontrando que su comportamiento es también semejante. En todos ellos se observa un intervalo de concentración óptima en el cual existe proporcionalidad entre la velocidad de precipitación y la acidez; conocida la concentración de ácido se puede saber exactamente el tiempo mínimo para la precipitación cuantitativa de dicho sulfuro; logrando de este modo la precipitación completa del Sb en menos de 15 minutos.
- 7) Como en el caso del As, el tiempo mínimo para la precipitación, en el intervalo de acidez óptimo, es independiente de la cantidad de Sb presente; dentro del intervalo estudiado 3.37-67.44 mg y siempre que se utilice un exceso de tioacetamida doble del teórico. Para cantidades de Sb inferiores a 3.37 mg (0.0067 % P/V) es preciso hacer la disolución 0.01M en dicho reactivo; si se quieren obtener precipitaciones cuantitativas en el tiempo encontrado como mínimo de 15 minutos.

- 8) Una característica especial que presenta el S_3Sb_2 es su variada coloración de rojo a lila. Esta variada coloración depende de la concentración del medio ácido, y también puede variar con la temperatura de secado. A $105^{\circ}C$ - $110^{\circ}C$ los precipitados del S_3Sb_2 mantienen su color primitivo y a $180^{\circ}C$ todos pasan a negros.
- 9) Por Termogravimetría se ha podido seleccionar el intervalo de temperatura para el secado del S_3Sb_2 , de 160° - $180^{\circ}C$; así como, para su transformación en Sb_2O_4 , siendo éste de 800° - $900^{\circ}C$.
- 10) Un estudio por ATD revela ciertas transformaciones en el S_3Sb_2 a temperaturas determinadas, dependientes de la acidez del medio en que ha sido formado este sulfuro; se ha podido observar que estas transformaciones coinciden con los cambios de coloración que experimenta el precipitado, de rojo a negro, según la acidez del medio y la temperatura de secado.
- 11) Por una investigación al Microscopio Electrónico y, también, Electrónico de Barrido, se ha podido observar diferentes fases en el desarrollo de los agregados cristalinos que constituyen los precipitados del S_3Sb_2 con tioacetamida en los diferentes medios ácidos utilizados, después de secarlos a $180^{\circ}C$; el desarrollo observado depende de la concentración del medio ácido empleado y no de su naturaleza. También, se aprecia con estas técnicas la notable diferencia entre el precipitado obtenido por precipitación homogénea y el clásico del SH_2 ; en éste, los agregados son poco densos y la nucleación muy deficiente.
- 12) Se demuestra por Difracción de Rayos-X, que tanto los precipitados del S_3Sb_2 obtenidos con tioacetamida como con SH_2 son amorfos y no sufren transforma-

ción en su estructura a la temperatura de secado de 105°-110°C; pero cambia en ambos su estructura a cristalina si se secan a 180°-185°C. Existe, sin embargo, una importante diferencia entre ellos, ya que en el último se detecta azufre libre. También se identifica por esta técnica el residuo obtenido por calcinación del S_3Sb_2 a 750°C, que resulta ser el Sb_2O_4 (Cervantite).

- 13) La técnica de Difracción de Rayos-X ha permitido conocer, también, el grado de cristalinidad relativo del S_3Sb_2 obtenido con tioacetamida en los diferentes medios ácidos estudiados. Con respecto a las concentraciones de los medios empleados, la 1N es la que proporciona en todos ellos el mayor grado de cristalinidad del S_3Sb_2 . Un estudio comparativo entre los precipitados correspondientes a los tres medios ClH , SO_4H_2 y ClO_4H a esta concentración óptima de 1N, revela grados de cristalinidad muy semejantes; si bien se encuentra una ligera diferencia que permite establecer un orden en cuanto a la naturaleza del ácido en que se originó el precipitado, siendo el del ClH ligeramente superior al del SO_4H_2 y éste al del ClO_4H .
- 14) Se confirma por Espectroscopía de Infrarrojo la ausencia de oxidación en los precipitados del S_3Sb_2 obtenidos con tioacetamida; ocurriendo lo mismo, en este caso del Sb , con el obtenido por el método clásico del SH_2 .
- 15) La utilización de matraces erlenmeyer simplemente tapados con tapón esmerilado permiten trabajar con un mínimo exceso de tioacetamida, doble del teórico, lo que presenta ciertas ventajas: Facilita el estudio del tiempo en función de la acidez para la precipitación cuantitativa del sulfuro metálico; supone ahorro de tioacetamida, ya que es un producto caro, y se evita posibles intoxicaciones con el SH_2 desprendido durante la reacción de hidrólisis.

- 16) Los estudios de la precipitación del S_3As_2 y S_3Sb_2 con la tioacetamida permiten la precipitación simultánea de estos sulfuros y su separación cuantitativa, logrando, así, un método sencillo, preciso y exacto para la determinación de estos sulfuros. Los errores de pesada que se cometen en cada determinación no sobrepasan de ± 0.2 mg.
- 17) Finalmente, la utilización de un medio ácido complejante de concentración 0.1N y 1M, en los respectivos ácidos, y 0.01M en tioacetamida, ha hecho posible la precipitación cuantitativa del S_3As_2 y S_3Sb_2 en presencia del Sn; lo que permite aplicar con éxito el método que proponemos para la determinación del As y Sb en aleaciones de Cu, en un tiempo no superior a 60 minutos de calentamiento para la hidrólisis de dicho reactivo.

BIBLIOGRAFIA.

BIBLIOGRAFIA

- (1) Hobart H. Willard y Nining Kang Tang
Journal A. Chem. Society, V. 59, 1190 (1937).
- (2) Hobart H. Willard y H. C. Fogg
Journal A. Chem. Society V. 59, 1197 (1937).
- (3) F. Pino Pérez, F. Burriel-Martí y L. Martínez Conejero
Anales Física y Química 331 (1959).
- (4) V. K. Lamer y R.H. Dinagar
J. Am. Chem. Soc. 73, 380 (1951).
- (5) P. J. Elving y W.C. Zook
Anal. Chem. 25, 502, (1953).
- (6) H. Flaschka y A. Jakobljevich
Anal. Chim. Acta 4, 247, (1950).
- (7) H. Flaschka y A. Jakoblejevich
Anal. Chim. Acta 4, 351, (1950).
- (8) H. Flaschka y A. Jakobljevich
Anal. Chim. Acta 4, 482, (1950).
- (9) H. Flaschka y A. Jakobljevich
Anal. Chim. Acta 4, 486, (1950)
- (10) H. Flaschka y A. Jakobljevich
Anal. Chim. Acta 4, 602, (1950)

- (11) H. Flaschka y A. Jakobljevich
Anal. Chim. Acta 4, 606, (1950).
- (12) H. Flaschka y A. Jakobljevich
Anal. Chim. Acta 5, 60, (1951).
- (13) H. Flaschka y A. Jakobljevich
Anal. Chim. Acta 5, 152, (1951).
- (14) H. Flaschka y A. Jakobljevich
Anal. Chim. Acta 4, 356, (1950).
- (15) O'Rourke, J. D. y Johnson, R.A.
Analyt. Chem. 1955, 27, 1699.
- (16) Klein, d. h. y Gordon, L.
Talanta, 1334, 1958.
- (17) L. Gordon, M. L. Salutsky, H. H. Willard
"Precipitation from Homogeneous Solution"
Wiley, New York, (1959).
- (18) L. Gordon y L. Rowley
Anal. Chem. 29, 34, (1957).
- (19) Turnbull, D.
Acta Metall., 1953, 1, 684.
- (20) Christiansen, J. A. y Nielsen, A. E.
Acta Chem. Scad., 1951, 5, 673.

- (21) K. Takiyama
Bull. Chem. Soc., Japan 32, 387, 1957.
- (22) Klein, D. H. y Dry, J. A.
Talanta 1966, 13, 289.
- (23) Robert, B. Fischer
Anal. Chem., 1127, (1960).
- (24) Robert B. Fischer
Anal. Chim. Acta., 1960, 22, 501.
- (25) Robert B. Fischer
Anal. Chim. Acta 1960, 22, 508.
- (26) Robert B. Fischer
Anal. Chim. Acta 1961, 33, 1802.
- (27) E. H. Swift y E. A. Butler
Anal. Chem. 28, 146, (1956).
- (28) D. F. Bowersox y E.H. Swift
Anal. Chem. 30, 1288, (1958).
- (29) F. W. Iwanov
Chem. Zentr., 11, 883, (1935).
- (30) N. W. Vavilow
Chem. Zentr., 11, 1093, (1938).
- (31) H. H. Barber y Grazeskowiak
Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 21, 192, (1949).

- (32) H. H. Barber y T.I. Taylor
"Semimicro Qualitative Analysis"
W.C. Broron, Dubugne, Iowa, 1953.

- (33) E. Brennecke
El Acido Sulfhídrico en el Análisis Cuantitativo
Stuttgart (1939).

- (34) H. Flaschka
Z. Anal. Chem., 133, 103, (1951).

- (35) H. Flaschka
Chemist-Analyst Vol. 44, 2, (1955).

- (36) H. Flaschka
Chem. Abstracts, 47, 1945, (1953).

- (37) H. Flaschka
Z. Anal. Chem., 137, 107 (1952).

- (38) H. Flaschka y H. Abdine
Chemist Analyst., 44, 8, (1955).

- (39) H. Flaschka y H. Abdine
Chemist Analyst., 44, 30, (1955).

- (40) F. Burriel-Martí y A. Maceira Vidán
Anales de Física y Química 58, 777, (1962).

- (41) F. Burriel-Martí y A. Maceira Vidán
Anales de Física y Química 59, 43, (1963).

- (42) F. Burriel-Martí y A. Maceira Vidán
Anales de Física y Química 61, 867, (1965).
- (43) F. Burriel-Martí y A. Maceira Vidán
Anales de Física y Química 62, 139, (1966).
- (44) F. Burriel Martí, A. Maceira Vidán y A. Espinosa Boissier
Anales de Física y Química 64, 723, (1968).
- (45) F. Burriel-Martí, A. Maceira Vidán y A. Espinosa Boissier
Anales de Física y Química 68, 1255, (1972).
- (46) F. Burriel-Martí, A. Maceira Vidán y M^a J. Martínez Lope
Anales de Física y Química 68, 377, (1972).
- (47) Ma J. Martínez Lope, A. Maceira Vidán y F. Burriel-Martí
An. Quim., 70, 223, (1974).
- (48) M^a J. Martínez Lope, A. Maceira Vidán y F. Burriel-Martí
An. Quím., 70, 353, (1974).
- (49) M^a J. Santos Delgado, A. Maceira Vidán y F. Burriel-Martí
An. Quim., 70, 591, (1974).
- (50) M^a J. Martínez Lope, A. Maceira Vidán y F. Burriel-Martí
An. Quím. 71, 84, (1975).
- (51) S. Vicente-Pérez, A. Maceira Vidán y A. Rodríguez-Rojas
Stvdiá Chemica VI., 99, 1975.
- (52) S. Vicente Pérez, A. Maceira Vidán y A. Rodríguez Rojas
Quim. Anal. nº 4, 1976, vol. 30.

- (53) S. Vicente-Pérez, A. Maceira Vidán y A. Rodríguez-Rojas.
Quím. Anal. nº 6, 1976, vol. 30.
- (54) H. H. Barbery Grazeskowiak
Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 21, 192, (1949).
- (55) H. H. Barber and T. I. Taylor
"Semimicro Qualitative Analysis"
Harfur y Bross, New York, Rev., Ed. 1953.
- (56) T. R. Hogness y W. C. Johnson
"Qualitative Analysis y Chemical Equilibrium
4th ed., Henry Holt y Co., New York, 1954.
- (57) L. Lehrman y P. Schneider
Journal Chemical Educ. (1955).
- (58) D. Rosenthal y T.I. Taylor
J. Am. Chem. Soc., 79, 2684, (1967).
- (59) E. A. Butler, D. G. Peters y E. H. Swift
Anal. Chem., 30, 1379, (1958).
- (60) D. G. Peters y E. H. Swift
Talanta 1, 30, (1958).
- (61) E. A. Butler y E. H. Swift
Analyt. Chem., 1957, 29, 419.
- (62) T. M. Reymont y R. J. Dubois
Anal. Chim. Acta 56, (1971), 1-6

- (63) Wladyslaw, Rusiecki, Zygmunt, Bidzinski y Joanna Lenicka
(Akad. Med. Warsaw)
Farm. Polska, 15, 113-15, (1959).
- (64) Jakovlev, Rybina y Zayukova
Sovrem. Metody Khim. Tekhnol. Kontr. Proizvod
1968, 100-1 (Russ) from Ref. Zh., Met 1969;
Abstr. No 3k65.
- (65) P. Ya. Yakovlev, G.P. Razumova y M. S. Dymova
Sb. Tr. Tsentr. Nauchn Issled. Inst. Chemoi
Met. No 37, 64-7 (1964) (Russ).
- (66) J. Berzelius
Poggendorfs Ann., 7, (1826), 2.
- (67) R. Bunsen
Ann., 192, (1878), 319.
- (68) E. Schwarz-Bergkampff
Z. Anal. Chem., 69, (1926), 341.
- (69) P. E. Wenger y C. Cimerman
Helv. Chim. Acta., 14, (1931), 718.
- (70) Y. Yosida
J. Chem. Soc. Japan, 60, (1940), 915.
- (71) N. Tarugi y F. Sorbini
Boll. Chim. farm., 51, (1912), 361.

- (72) I.K. Taimni y S. N. Tandon
Anal. Chim. Acta, 22, (1960), 34.
- (73) T. Dupuis y C. Duval
Anal. Chim. Acta., 4, (1950), 262.
- (74) Rybina T., Zayucova N., y Petrova L.
Sb. Tr. Tsentr Nauch-Issled Inst Chern Met. 1972,
No 79, 68-70 (Russ).
- (75) F. P. Treadwell
Manuel de Chimie Analytique, 3rd French Ed., Dunoid, París, 1920
Vol. 2, p. 205.
- (76) G. B. S. Salaria
Anal. Chim. Acta., 17, (1957), 395.
- (77) I. K. Taimni y R. P. Agarwal
Anal. Chim. Acta, 10 (1954), 312.
- (78) H. N. Rây
J. Indican Chem. Soc., 17, (1940), 586.
- (79) C. Duval
Inorganic Thermogravimetric Analysis
2ª Edición (1963), 511.
- (80) G. Charlot
Les Méthodes de la Chimie Analytique
Analyse Quantitative Minerale, 605, (1966).

- (81) Anual Book of ASTM Standards
American Society for testin and Materials, Part 32, 1971.
- (82) Richard A. Nyquist y Ronald O. Kagel
Infrared Spectra of Inorganic Compounds, (1971)..
- (83) N. H. Furman
Standard Methods of Chemical Analysis
D. Van Nostrand Company, INC, (1962), 92.
- (84) Gaston Charlot
Les Méthodes de la Chimie Analytique
Analyse Quantitative Minerale, 593, (1966).
- (85) F. Burriel, F. Lucena y S. Arribas
Química Analítica Cualitativa, 200, (1960).
- (86) Paul Pascal
Nouveau Traité de Chimie Minerale, XI
Masson et C^{ie} Editeurs, París, (1958).
- (87) W. F. Pickering
Química Analítica Moderna Ed. Reverté, S.A. (1976), 68.
- (88) T. Allen
Particle Size Measurement (2^a Edición), 76, (1975).
- (89) C. Saenz Palacios
Tesis Doctoral: "Morfología de los productos de Oxiprecipitación de disoluciones ferrosas", Facultad C. Químicas, Universidad Com_{plutense} de Madrid, (1972).

- (90) J. H. Fang y F. Donald Bloss
X-Ray Diffraction Tables, (1966).

- (91) X-Ray powder data file
Inorganic ASTM, Editorial STAFF
American Society for testing materials, (1960).

- (92) Hermans y Weidinger
Makrom. Chem., 44-46, 24, (1961).

- (93) Hermans y Weidinger
Journal of Polymer Science, IV, 135-144, (1949).

- (94) Hermans y Weidinger
Journal of Applied Physics., 19, 491, (1948).

- (95) M.L. Gutiérrez Carreras
Tesis Doctoral: "Síntesis de Zeolita A de Sodio", Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Complutense de Madrid, 33-45 y 217-249, (1977).

- (96) Richard A. Nyquist y Ronald O. Kagel
Infrared Spectra of Inorganic Compounds, 247, (1971).

- (97) F. Burriel, F. Lucena y S. Arribas
Química Analítica Cualitativa, 322, (1960).

- (98) N. H. Furman
Standard Methods of Chemical Analysis
D. Van Nostrand Company, INC, (1962), 87.

- (99) V. N. Alexeiev
Semimicroanálisis Químico Cualitativo
Ed. Mir Moscu, (1975).

- (100) G. Charlot
Análisis Cualitativo rápido de cationes y aniones
- (101) Zygmunt Marczenko
Spectrophotometric Determination de Elements
págs. 154 y 241, (1976)
- (102) F. Burriel, F. Lucena y S. Arribas
Química Analítica Cualitativa, pág. 154, (1960)